

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年10月25日 (25.10.2001)

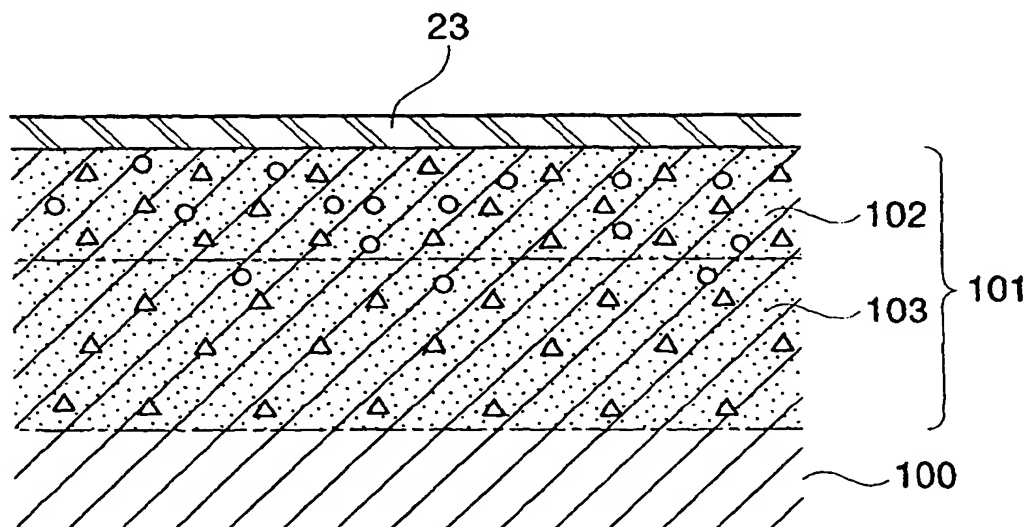
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/79004 A1

- (51) 国際特許分類: B44F 9/10 (KUSHIDA, Hachirou) [JP/JP]. 福村 豊 (FUKU-MURA, Yutaka) [JP/JP]. 宮 行男 (MIYA, Yukio) [JP/JP]; 〒188-8511 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 シチズン時計株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01773
- (22) 国際出願日: 2001年3月7日 (07.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-117390 2000年4月19日 (19.04.2000) JP
特願2000-266607 2000年9月4日 (04.09.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シチズン時計株式会社 (CITIZEN WATCH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒188-8511 東京都西東京市田無町六丁目1番12号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, MX, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, CH, DE, DK, FR, GB, IT, NL, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 串田八郎
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TABLEWARE AND METHOD FOR SURFACE TREATMENT THEREOF, SUBSTRATE HAVING HARD DECORATIVE COATING FILM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND CUTLERY

(54) 発明の名称: 食器類およびその表面処理方法、硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法、ならびにカトラリー



(57) Abstract: Tableware made of Ti or a Ti alloy having a hard surface layer formed thereon, characterized in that the hard surface layer comprises a first hardened layer (102) containing a solid solution having nitrogen and oxygen formed in a region from its surface to an desired depth and a second hardened layer (103) formed in a desired region being adjacent

[続葉有]

WO 01/79004 A1

to and deeper than that of the first layer; a method for the surface treatment thereof comprising forming the above hard surface layer; and a substrate (100) having a hard decorative coating film which comprises Ti or a Ti alloy, has an internal hard layer (101) comprising the above first and second hardened layers in its surface part, and has a hard decorative coating film (23) formed on the surface of the internal hard layer.

(57) 要約:

本発明に係る食器類は、TiまたはTi合金製で、その表面から任意の深さまでの領域に形成された窒素と酸素を固溶する第1硬化層(102)と、これより更に深い任意の領域に形成された第2硬化層(103)とからなる表面硬質層が形成されている。本発明に係る食器類の表面処理方法は、上記表面硬質層の形成を目的としている。

また、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材(100)は、TiまたはTi合金からなり、その表面部に上記の第1および第2の硬化層からなる内部硬化層(101)を有し、その内部硬化層表面に硬質装飾皮膜(23)が形成されている。

明 細 書

食器類およびその表面処理方法、硬質装飾被膜を有する基材
およびその製造方法、ならびにカトラリー

技 術 分 野

本発明は、食器類（刃物類、あるいはナイフ、フォーク、スプーンなどの食卓用金物等）およびその表面処理方法に関し、さらに詳しくは、表面処理により表面を硬質化したチタンあるいはチタン合金製の食器類およびその表面処理方法に関する。

また、本発明は、硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、チタンまたはチタン合金からなるカメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディ、ビデオカメラボディ、ライターボディ、パソコン本体ボディ等の基材、特に、表面に内部硬化層が形成されている基材と、該基材の内部硬化層の表面に硬質装飾被膜とからなる、硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法に関する。

さらに、本発明は、スプーン、フォークおよびナイフ等のカトラリー（金属洋食器類）に関し、さらに詳しくは、水中で浮上する浮き機能を有するカトラリーに関する。

背 景 技 術

現在、食器類として、ステンレススチール製のナイフ、フォーク、スプーンなどが広く使われている。しかしながら、ステンレス

スチール製の食器類は重いため、食事がしにくかった。特に、幼児や高齢者には、重いステンレススチール製の食器類は、はなはだ扱いにくかった。

また、ステンレススチール製の食器類は、酢やマヨネーズを用いた料理に使用していると、ステンレススチールから鉄イオンなどが微量に遊離する。よって、料理に鉄の匂いが混ざってしまい、料理の味が落ちるおそれがあった。

このため、近年、チタンあるいはチタン合金製の食器類が使われ出した。かかる食器類は、軽く、かつイオン化しにくいという長所をもっている。しかしながら、チタンあるいはチタン合金製の食器類は、その表面硬度が低いため傷付き易く、長い間使用していると、食器類の鏡面が傷で曇ってしまい、外観が劣ってくるという問題があった。

そこで、チタンあるいはチタン合金の表面硬度の低さを補うため、種々の表面硬化処理が試みられている。チタンあるいはチタン合金製の食器類自体を硬化処理する技術としては、イオン注入、イオン窒化、浸炭などの処理方法が知られている。

しかしながら、かかる表面硬化処理方法では、処理時間が長く、生産性が悪いという問題があった。また、処理温度が高いため、表面の結晶粒が粗大化したり、窒素や酸素などの固溶される元素とチタンが化合物層を形成して表面が粗くなってしまい、食器類の表面を美しい鏡面に保つことができない欠点があった。さらに、表面から深い領域に達する硬化層を得ることが難しいので、長い間使用していると、傷が生じ、食器類の外観品質が低下するという問題があ

った。

ところで、現在、カメラボディ、携帯電話ボディ、時計ケース、携帯ラジオボディ、ビデオカメラボディ、ライターボディ、パソコン本体ボディ等は、耐食性、軽量化等に応えるため、チタンまたはチタン合金からなる基材が多く使用されている。

また、これらの素材は硬度が低いため傷が入りやすく、その上、色もグレー色調で装飾性に欠けるという問題があった。このような問題を解決するため、基材表面に、乾式メッキ処理より窒化チタン等の硬質被膜を被覆した製品もある。

この硬質被膜を有する基材は、カラー色調（金色）で、傷も入りにくいものであった。しかしながら、この硬質被膜は、一般的に $1\text{ }\mu\text{m}$ 前後の薄膜であるため、被膜表面に強い力が加わった場合、被膜に傷は入らないが、素材が変形し、基材表面に凹凸ができることがあった。また、この凹凸が大きい場合には、被膜の内部応力の関係から被膜が剥がれることもあった。

ところでまた、現在、一般的に使用されているカトラリーとして、その素材が S U S 製（ステンレススチール）のスプーン、フォークおよびナイフ等が多く、高価なものとしては銀製のものがある。しかしながら、これらのカトラリーは、幼児や高齢者にとっては重くて扱い辛かった。

また、上記のような S U S 製のカトラリーは、酢やマヨネーズ等を用いた料理に使用していると、S U S 材から鉄イオンなどが微量

に遊離するため、料理に鉄の匂いが混ざったりして料理の味を微妙に落とす恐れがあった。また、銀製のカトラリーは、表面が水や空気に触れると酸化被膜を形成し光沢が鈍くなり外観品質が低下するなどの問題があった。

そこで、近年になりカトラリーの素材としてチタンやチタン合金を使用したものが市場に出現し使用されるようになった。かかるカトラリーは、前述したSUS製や銀製のカトラリーに比較して、軽く、且つイオン化し難いという長所を有するが、その表面硬度が低いため傷が付き易く、また長期間使用していると、その鏡面が傷で曇ってしまい外観品質が劣ってくるという問題があった。この対策として最近になりチタンやチタン合金のカトラリーの表面から所望の深さに硬化層を形成したチタンあるいはチタン合金製のカトラリーが製品化されている。

図39～図41は従来のカトラリーを示す平面図であり、図39はスプーンの平面図、図40はフォークの平面図、図41はナイフの平面図である。図39～図41において、これらのカトラリーの素材とて、たとえばSUS製、銀製あるいはチタンやチタン合金等の金属部材を、スプーン形状、フォーク形状あるいはナイフ形状をした作用部（カトラリー本体部）51a、51b、51cと、棒形状をした握持部52a、52b、52cとを一体でプレス加工等によりスプーン53、フォーク54、ナイフ55を形成したものである。

しかしながら、上記したカトラリーは、SUS製、銀製あるいはチタンやチタン合金等の金属部材で形成されているので、部材の比

重が水より大きく、その結果、洗浄する際に水中に沈んでしまう。そのため、カトラリーは、他の食器類と重なり合い洗うのが大変で、また食器類同士が接触してその表面に傷を付けたりする虞れがあった。

特に、学校給食の調理場、企業の食堂、レストラン等のようにカトラリーを沢山使用するところでは、カトラリー洗浄の作業効率が悪かった。

また、前記カトラリーは、洗浄槽の底に沈んでしまうため沈殿している汚れ物質に触れて大変不衛生であった。

また、アウトドアー等で水辺での使用時に不用意に水中に落としたりして紛失する虞れがある等の様々な問題があった。

発明の目的

本発明の第1の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決し、表面から深い領域に達する硬化層を得ることによって、長時間使用しても表面を美しい鏡面に保つことができる、優れた外観品質を有するチタンあるいはチタン合金製の食器類を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、前記優れた外観品質を得るために、チタンあるいはチタン合金製食器類に施す生産性の高い表面処理方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記のような従来技術に伴う問題を解決し、被膜表面に強い力が加わっても装飾被膜に傷が入らないことはもとより、基材表面に凹凸ができないようにするとともに、被膜の剥が

れを極力少なくすることのできる、硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法を提供することにある。

また、本発明の第4の目的は、長期間使用しても表面を美しく保つことのできる優れた外観品質を有する硬質装飾被膜で被覆されたチタンまたはチタン合金製の基材およびその製造方法を提供することにある。

本発明の第5の目的は、上記のような従来技術に伴う問題に鑑みて、軽くて水に浮き易く、握持部が持ち易くて感触が良く、さらに装飾性に富んだ、安価なカトラリーを提供することにある。

また、本発明の第6の目的は、水に浮き易くすることにより、多くのカトラリーを容易に洗浄できるようにすることにある。

発明の開示

本発明に係る食器類は、

表面から任意の深さで表面硬質層が形成された、チタンあるいはチタン合金製の食器類であって、

前記表面硬質層は、表面から任意の深さまでの領域に形成された窒素および酸素を固溶する第1の硬化層と、該第1の硬化層より深い任意の領域に形成された第2の硬化層とを含むことを特徴としている。

本発明に係る食器類においては、前記第1の硬化層が、0.6～8.0重量%の窒素と1.0～14.0重量%の酸素とを固溶しており、前記第2の硬化層が、0.5～14.0重量%の酸素とを固溶していることが好ましい。

また、本発明に係る食器類において、前記第 1 の硬化層が、表面から所定の深さ、通常はほぼ $1\ \mu\text{m}$ の深さの領域に形成され、前記第 2 の硬化層が、前記第 1 の硬化層よりも深く、表面から所定の深さ、通常はほぼ $20\ \mu\text{m}$ の深さの領域に形成されていることが好ましい。

本発明に係る食器類の表面処理方法は、

真空槽内にチタンあるいはチタン合金製の食器類を配置して、加熱することにより焼鈍処理する加熱工程と、

前記加熱工程の後、酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で該真空槽内を $700\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンあるいはチタン合金製食器類の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記硬化処理工程の後、前記チタンあるいはチタン合金製食器類を常温まで冷却する冷却工程と、

前記冷却工程の後、前記食器類を研磨する研磨工程とを含むことを特徴としている。

前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なうことができる。

また、前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態の下で行なうことができる。

前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去するとともに、該真空雰

囲気の下で行なうことができる。

また、前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて前記真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態の下で行なうことができる。

前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとして、窒素ガス中に、微量の酸素ガスを含有している混合ガスを用いることができる。

また、窒素ガス中に微量の水素ガスを含有している混合ガスを用いることができるし、また窒素ガス中に微量の水蒸気を含有している混合ガスも用いることができる。

さらに、前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとして、窒素ガス中に微量の二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有している混合ガスも用いることができる。

さらにまた、前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとして、窒素ガス中に微量のアルコールガスを含有した混合ガスも用いることができる。

本発明に係る食器類の他の表面処理方法は、

真空槽内にチタンあるいはチタン合金製食器類を配置して、前記真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態で加熱することにより焼鈍処理する加熱工程と、

前記加熱工程の後、前記真空槽内を真空排気して前記不活性ガスを除去し、続いて微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入するとともに同真空槽内を大気圧に調整し、か

つ該真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンあるいはチタン合金製食器類の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記硬化処理工程の後、前記チタンあるいはチタン合金製食器類を常温まで冷却する冷却工程と、

前記冷却工程の後、前記食器類を研磨する研磨工程とを含むことを特徴としている。

前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なうことができる。

また、前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整した雰囲気の下で行なうことができる。

前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去するとともに、該真空雰囲気の下で行なうことができる。

また、前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて前記真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整した雰囲気の下で行なうこともできる。

前記微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとして、窒素ガス中に微量の酸素ガスを含有している混合ガスを用いることができるし、また窒素ガス中に微量の水蒸気を含有している混合ガスも用いることができる。

前記の、本発明に係る食器類は、前記第1の硬化層の上に、硬質

被膜が被覆されていることが望ましい。

前記硬質被膜は、周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物あるいは窒炭酸化物であることが好ましい。

また、前記硬質被膜が、金色色調を呈していてもよい。

前記の金色色調を呈する硬質被膜の上に、さらに金合金被膜が被覆されていることが好ましい。

前記金合金被膜が、Al、Si、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、Ir および Pt から選ばれた少なくとも 1 つの金属と金との合金であることが好ましい。

また、前記の、本発明に係る食器類としては、前記第 1 の硬化層の表面が研磨処理されていることが好ましい。

本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材は、

表面に硬質装飾被膜を有する基材において、

前記基材は、チタンまたはチタン合金からなり、かつ、表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素および酸素を固溶する第 1 硬化層と、該第 1 硬化層より内部に向かって任意の深さに形成された第 2 硬化層とからなる内部硬化層を有し、

前記硬質装飾被膜は、該内部硬化層の表面に被覆形成されていることを特徴としている。

前記内部硬化層は、第 1 硬化層に、0.6～8.0 重量%の窒素

と 1. 0 ~ 1 4. 0 重量%の酸素とを固溶し、第 2 硬化層に、0. 5 ~ 1 4. 0 重量%の酸素を固溶していることが好ましい。

また、前記基材に形成された内部硬化層は、第 1 硬化層が、表面から内部に向かって約 1 μ m (最大 1. 4 μ m) の範囲に形成され、前記第 2 硬化層が、前記第 1 硬化層よりも深く、表面から内部に向かって約 2 0 μ m (最大 2 0. 4 μ m) の範囲に形成されていることが好ましい。

前記硬質装飾被膜は、周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物であることが好ましく、特に硬質カーボン被膜であることが好ましい。

本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材は、前記内部硬化層と前記硬質装飾被膜との間に、クロムまたはチタンを主体とする下層と、シリコンまたはゲルマニウムを主体とする上層とからなる 2 層構造の中間層を有していてもよいし、また、チタンを主体とする下層と、タングステン、炭化タングステン、炭化珪素、および炭化チタンのうちのいずれかを主体とする上層との 2 層構造の中間層を有していてもよい。

前記硬質装飾被膜の厚さは、通常 0. 1 ~ 3. 0 μ m の範囲内である。

前記硬質装飾被膜の表面は、金色色調を呈していてもよい。

また、前記の金色色調を呈する硬質装飾被膜の表面に、さらに金または金合金からなる被膜が形成されていることが好ましい。

本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材としては、たとえばカメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディ、ビデオカメラボディ

ィ、ライターボディ、またはパソコン本体ボディを挙げることができる。

本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材の製造方法は、

真空槽内にチタンまたはチタン合金からなる基材を配置して、焼鈍処理する加熱工程と、

微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンまたはチタン合金の基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記チタンまたはチタン合金からなる基材を常温まで冷却する冷却工程と、

前記基材表面を研磨する研磨工程と、

前記基材を洗浄する洗浄工程と、

前記基材を真空槽内にセットして排気する排気工程と、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、基材表面をイオンボンバードするイオンボンバード工程と、

前記基材表面に、スパッタリング処理により金属または金属の炭化物からなる中間層を形成する工程と、

前記真空槽内のアルゴンを排気して、該真空槽内に炭素を含むガスを導入する工程と、

前記真空槽内にプラズマを発生させ、プラズマCVD処理により前記中間層の表面にダイヤモンドライク・カーボン被膜を形成する工程と

からなることを特徴としている。

前記中間層を形成する工程において、前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、シリコン、タングステン、炭化チタン、炭化珪素および炭化クロムの内いずれかをターゲットとし、シリコン、タングステン、炭化チタン、炭化珪素および炭化クロムの内いずれか1つを主体する中間層を形成することが好ましい。

前記中間層を形成する工程は、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、クロムまたはチタンをターゲットとし、クロムまたはチタンを主体とする下層を形成する第1の中間層形成工程と、

該工程に続いて、シリコンまたはゲルマニウムをターゲットとし、シリコンまたはゲルマニウムを主体とする上層を形成する第2の中間層形成工程と

からなってもよい。

また、前記中間層を形成する工程は、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、チタンをターゲットとし、チタンを主体とする下層を形成する第1の中間層形成工程と、

該工程に続いて、タングステンをターゲットとし、タングステンを主体とする上層を形成する第2の中間層形成工程と
からなってもよい。

さらに、前記中間層を形成する工程は、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、チタンをターゲットとし、チタンを主体とする下層を形成する第1の中間層形成工

程と、

該工程に続いて、前記真空槽内に炭素を含むガスを導入し、タングステンまたはシリコンをターゲットとし、炭化タングステンまたは炭化シリコンを主体とする上層を形成する第2の中間層形成工程とからなっているもよい。

また本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材の他の製造方法は、真空槽内にチタンまたはチタン合金からなる基材を配置して、焼鈍処理する加熱工程と、

微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンまたはチタン合金の基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記チタンまたはチタン合金からなる基材を常温まで冷却する冷却工程と、

前記基材表面を研磨する研磨工程と、

前記基材を洗浄する洗浄工程と、

前記基材を真空槽内にセットして排気する排気工程と、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、基材表面をイオンボンバードするイオンボンバード工程と、

前記基材表面に、イオンプレーティングまたはスパッタリング処理により、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる硬質装飾被膜を形成する工程と

からなることを特徴としている。

この製造方法において、前記硬質装飾被膜を形成する工程の後に、該硬質装飾被膜表面に、イオンプレーティングまたはスパッタリング処理により、金または金合金被膜を形成する工程を経ることが好ましい。

本発明に係るカトラリーは、

作用部（カトラリー本体部）と握持部とからなるカトラリー（金属洋食器類）たとえばスプーン、フォーク、ナイフ等において、前記握持部に浮上手段を設けたことを特徴としている。

前記浮上手段として、通常、前記握持部の領域に中空部を形成する手段が採用される。

また、前記握持部に形成した中空部に、比重 1 未満の部材が充填されていてもよい。この中空部に充填する部材として発泡体を用いることができる。

また、本発明に係る他のカトラリーは、

スプーン、フォーク、ナイフ等で作用部（カトラリー本体部）と握持部とよりなるカトラリー（金属洋食器類）において、

前記カトラリー本体部はチタン材よりなり、

前記握持部は中空部を形成した熱可塑性樹脂よりなり、

前記作用部を前記熱可塑性樹脂でインサート成形して一体的に構成されていることを特徴としている。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る食器類の表面処理方法により表面硬化処理した被処理部材のビッカース硬度を測定した結果を示す図である。

図 2 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 1 の実施形態および第 2 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製の食器の構造を示す模式図である。

図 3 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の実施形態において使用した表面処理装置の概要を示す模式図である。

図 4 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 1 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。

図 5 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 2 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。

図 6 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 3 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の構造を示す模式図である。

図 7 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 4 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の表面処理工程を示す模式図である。

図 8 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 4 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の表面処理工

程を示す模式図である。

図 9 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 4 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の構造を示す模式図である。

図 10 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 5 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の構造を示す模式図である。

図 11 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 5 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類に部分的に硬質被膜を形成する工程を示す模式図である。

図 12 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 5 の実施形態において、部分的な硬質被膜を形成したチタンあるいはチタン合金製食器類の構造を示す模式図である。

図 13 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 1 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の具体例を示す図である。

図 14 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 1 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の具体例を示す図である。

図 15 は、本発明に係る食器類およびその表面処理方法の第 1 の実施形態における、チタンあるいはチタン合金製食器類の具体例を示す図である。

図 16 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、表面硬化処理した被処理部材のビッカース硬度を測定し

た結果を示す図である。

図 1 7 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、第 1 の実施形態および第 2 の実施形態におけるチタン、あるいはチタン合金製の基材の構造を示す模式図である。

図 1 8 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施形態において使用した表面処理装置の概要を示す模式図である。

図 1 9 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、第 1 の実施形態における基材の表面からの深さに対する窒素含有および酸素含有量を測定した結果を示す図である。

図 2 0 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、第 2 の実施形態における基材の表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。

図 2 1 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 1 におけるカメラボディの構造を示す模式図である。

図 2 2 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 2 における携帯電話ボディの構造を示す模式図である。

図 2 3 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 3 における携帯ラジオボディの構造を示す模式図である。

図 2 4 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 3 における携帯ラジオボディの構造を示す模式図

である。

図 2 5 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 4 におけるビデオカメラボディの表面処理工程を示す模式図である。

図 2 6 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 4 におけるビデオカメラボディの表面処理工程を示す模式図である。

図 2 7 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 4 におけるビデオカメラボディの構造を示す模式図である。

図 2 8 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 5 におけるライターボディの構造を示す模式図である。

図 2 9 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 6 におけるパソコン本体ボディの表面処理工程を示す模式図である。

図 3 0 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 6 におけるパソコン本体ボディの構造を示す模式図である。

図 3 1 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 7 における腕時計のケースの表面処理工程を示す模式図である。

図 3 2 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 7 における腕時計のケースの表面処理工程を示す

模式図である。

図 3 3 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 7 における腕時計のケースの構造を示す模式図である。

図 3 4 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 8 における腕時計のバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。

図 3 5 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 8 における腕時計のケースバンドの駒の表面処理工程を示す模式図である。

図 3 6 は、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法の、実施例 8 における腕時計のケースバンドの駒の構造を示す模式図である。

図 3 7 は、本発明に係るカトラリーの、実施の形態に係わるスプーンの正面から見た断面図である。

図 3 8 は、図 3 7 のスプーンの平面図である。

図 3 9 は、従来のスプーンの平面図である。

図 4 0 は、従来フォークの平面図である。

図 4 1 は、従来ナイフの平面図である。

発明を実施するための最良の形態

食器類およびその表面処理方法

本発明に係る食器類およびその表面処理方法について、以下の実施の形態により説明する。

(第 1 の実施の形態)

本発明の第 1 の実施の形態を、図 1、図 2、図 3 および図 4 を用いて説明する。

図 2 に示すように、チタンあるいはチタン合金製の食器類（以下、チタン製食器類と称する）100 の表面部分には、表面硬化層 101 が形成されている。この表面硬化層 101 は、表面からほぼ 20 μm の深さまで広がっている。この表面硬化層 101 は、窒素 104 および酸素 105 が固溶している第 1 の硬化層 102 と、酸素 105 が固溶している第 2 の硬化層 103 とに分けられる。第 1 の硬化層 102 は、表面からほぼ 1 μm の深さまでの領域に認められ、それ以上の深さ領域が第 2 の硬化層 103 となっている。窒素 104 および酸素 105 が固溶している第 1 の硬化層 102 は、特に硬度が高く部材表面の傷付きを防止する機能を有している。また、第 2 の硬化層 103 は、部材の深部まで硬化範囲を広げ、耐衝撃性を向上させる機能を有している。

このように、チタン製食器類は、その表面に、窒素および酸素が固溶した第 1 の硬化層と、酸素が固溶した第 2 の硬化層とをもって表面硬化層を形成することにより、表面粗れがなく外観品質に優れるとともに、十分な硬度を備えることが可能となった。

ここで、窒素および酸素の固溶可能な範囲は、第 1 の硬化層において、窒素が 0.6 ～ 8.0 重量%、酸素が 1.0 ～ 14.0 重量%であった。また、第 2 の硬化層においては、酸素が 0.5 ～ 14.0 重量%であった。したがって、上記の固溶可能な範囲でなるべく多くの窒素または酸素を固溶していることが好ましい。ただし、チ

タン製食器類が良好な外観品質を保持する観点から、表面粗れを生じない範囲で窒素または酸素の固溶濃度を選定する必要がある。

また、窒素および酸素を固溶する第1の硬化層は、概ね部材表面から1.0 μm までの深さに形成することが好ましい。このような深さに第1の硬化層を形成することで、結晶粒の粗大化による表面粗れを抑制するとともに、十分な表面硬度を得ることができた。

一方、酸素を固溶する第2の硬化層は、第1の硬化層より深い領域で概ね20 μm までの深さに形成することが好ましい。このような深さに第2の硬化層を形成することで、表面硬度を一層向上させることができる。

次に、本実施形態に用いた表面処理装置の概要について説明する。

図3に示す表面処理装置は、真空槽1を中心に構成してある。真空槽1の内部には、チタン製食器100を載置するトレイ2、および加熱手段としてのヒータ3が配設してある。また、真空槽1には、ガス導入管4とガス排気管5が接続してある。ガス導入管4は、図示しないガス供給源と連通している。このガス導入管4の中間部にはガス導入弁6が設けてあり、このガス導入弁6の開閉操作により、真空槽1内に所要のガスを導入することができる。一方、ガス排気管5は真空ポンプ7と連通しており、真空ポンプ7の吸引力で真空槽1内のガスを吸引して排気できるようになっている。なお、ガス排気管5の中間部には、真空吸引動作の実行/停止を制御するための電磁弁8が設けてある。さらに、真空槽1には大気開放管9が接続してあり、同管9の中間部に設けたベント弁10を開放することにより、真空槽1内の圧力を大気圧とすることができる。

次に、本発明に係る食器類の表面処理方法について説明する。

本実施形態における食器類の表面処理方法は、次の工程を含むことを特徴とする。

(1) 真空槽内にチタン製食器類 100 を配置し、加熱して焼鈍処理する加熱工程。

(2) 加熱工程の後、微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で該真空槽 1 内を 700 ～ 800℃ の温度で所定時間加熱することにより、チタン製食器類 100 の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程。

(3) 硬化処理工程の後、チタン製食器類 100 を常温まで冷却する冷却工程。

前記加熱工程は、熱間鍛造加工や、その後の研磨加工によって、チタン製食器類 100 の表面に発生する加工歪層を緩和する目的で、この食器類 100 を加熱し焼鈍処理する工程である。

研磨加工により生ずる加工歪層は、研磨加工時の応力が格子歪として残存するもので、アモルファス相か、あるいは結晶性が低下した状態となっている。研磨加工後のチタン製食器類 100 に対し、焼鈍処理する加熱工程を省略して次の硬化処理工程を実施した場合、同硬化処理工程において、加工歪層を緩和しながら窒素および酸素の拡散、固溶を進行させることになる。

その結果、チタン製の食器類 100 の表面における窒素と酸素との反応量が高まり、内部への拡散、固溶量が減少するとともに、表面近傍に着色物質である窒化物および酸化物が形成される。これら

着色物質の形成は、外観品質を低下させるため好ましくない。このため、本実施形態においては硬化処理工程の前に加熱工程を挿入して加工歪を事前に除去し、硬化処理工程における窒素および酸素の固溶を促進している。この加熱工程は、真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なうことが好ましい。あるいは、真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態下で行なうことが好ましい。加熱工程をこのような雰囲気下で行なうことにより、チタン製食器類が窒素および酸素成分（硬化処理工程で導入）以外の不純物と反応することを防止することができる。

次に硬化処理工程では、微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、チタン製食器類 100 の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる。この硬化処理工程によって、チタン製食器類 100 の表面近傍に、窒素と酸素が固溶した第 1 の硬化層を形成するとともに、この食器類 100 の深さ方向に酸素が深く固溶した第 2 の硬化層が形成される。

混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。たとえば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコールなどが上記酸素成分として挙げられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

この硬化処理工程においては、前記チタン製食器類 100 に対し、窒素と微量の酸素成分が化合物を形成することなくチタン製食器類 100 の内部へと拡散、固溶されなければならない。そのためには、同工程における処理温度が重要となる。

そこで、この最適処理温度を求めるため、J I S規格で定義された鏡面外観を有するチタン第2種材を被処理部材とし、処理温度を630～830℃の範囲で変化させて本発明に係る食器類の表面処理方法に基づく表面処理を実施した。

微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとしては、99.4%の窒素に、2000ppm(0.2%)の酸素と、4000ppm(0.4%)の水素とを添加した混合ガスを用いた。真空槽内は減圧状態とし、5時間の加熱処理を行なった。

硬化処理後の被処理部材に対し、そのビッカース硬度(100g荷重)を測定した結果を図1に示す。

図1から明らかなように、処理温度が700℃より低いと、ビッカース硬度H_vが750以下となり、十分な硬化処理がなされなかった。これは、700℃より低い処理温度では、被処理部材に対し、窒素および酸素が十分に拡散、固溶しないため、第1の硬化層および第2の硬化層が適正に形成されないことに起因する。一方、処理温度が800℃より高温の場合、被処理部材に対し、窒素と酸素の拡散、固溶速度が大きく、深い領域まで硬化層が得られる。このためビッカース硬度H_vは1100以上となった。

しかしながら、処理温度が800℃を超えると、被処理部材の結晶粒が粗大化して表面粗れが発生することが分かった。したがって、800℃を超える処理温度とした場合、食器類の外観品質を良好に保つことができない。この場合、表面粗れが発生するため、後工程に表面研磨などを挿入する必要があった。

以上の結果を踏まえ、700～800℃の温度範囲内で硬化処理

工程を実施することとした。上述した窒素主体の混合ガスにおける酸素成分の含有濃度は任意でよいが、好ましくは窒素に対して酸素成分の濃度を100～30000ppmに調整する。すなわち、酸素成分の濃度が100ppm（0.01%）より小さいと、酸素の固溶が充分に行なわれず、一方、酸素成分の濃度が30000ppm（3%）を超えると、チタン製食器類の表面に酸化物層が形成され、表面粗れを発生するおそれがある。

また、上述した硬化処理工程における減圧の程度は任意でよいが、好ましくは0.01～10Torrの範囲内に真空槽内の圧力を調整する。また、硬化処理工程において用いられる混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。たとえば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコール等のアルコールガスなどが上記酸素成分として挙げられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

次に冷却工程について説明する。

冷却工程は、硬化処理工程を終了した前記チタン製食器類100を、速やかに常温まで下げることを目的とする。この冷却工程は、硬化処理工程と同一のガス雰囲気で行なうことが好ましい。硬化処理工程と同一のガス雰囲気で行なう場合、前記チタン製食器類100の表面に窒化物や酸化物が形成され、外観品質を低下させてしまうおそれがある。

そこで、この冷却工程は、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気の下で行なうことが好ましい。すなわち、冷却工程は、真

空槽内を高真空排気して微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態で常温まで冷却することが好ましい。なお、冷却工程は、真空雰囲気の下で実施してもよい。

以下、本実施形態における表面処理方法の具体的な処理条件について述べる。

まず、チタン製食器類（被処理部材）として J I S 規格で定義されたチタン第 2 種材を熱間鍛造、冷間鍛造、あるいは両者の組み合わせによって、所望の形状に加工したチタン製食器類を製作した。また、チタン製食器類 1 0 0 の形状が鍛造加工で得にくい場合には、切削加工を施してもよい。

次いで、この食器類 1 0 0 をバフ研磨で研磨して、食器類の表面を鏡面に仕上げた。

次に、図 3 に示す表面処理装置を用いて、前記食器類 1 0 0 の表面硬化処理を行なった。

まず、前記表面処理装置の真空槽 1 の内部をガス排気管 5 を通じて残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-5} Torr 以下の圧力まで高真空排気した後、ヒータ 3 によりチタン製食器類 1 0 0 を $650 \sim 830^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱する。この加熱状態を 30 分間保持して、この食器類 1 0 0 を焼鈍処理する（加熱工程）。

次いで、ガス導入管 4 から反応ガスとして、99.5%の窒素に 5000 ppm (0.5%) の酸素を添加した混合ガスを導入する。そして、真空槽 1 の内部圧力を 0.2 Torr に調整するとともに、焼鈍処理したときの温度 ($650 \sim 830^{\circ}\text{C}$) をほぼ保ちながら 5

時間加熱する。

この硬化処理工程により、チタン製食器類 100 の表面に窒素 104 および酸素 105 を吸着、拡散させるとともに、この食器類 100 の表面から内部へ窒素 104 および酸素 105 を固溶させることにより、第 1 の硬化層 102 と第 2 の硬化層 103 とからなる表面硬化層 101 が形成される（図 2 参照）。（硬化処理工程）。

この後、上記混合ガスの供給を停止して、真空排気を行ないながら常温まで冷却した（冷却工程）。

本実施形態では、チタン製食器類（被処理部材）として、図 13 に示す J I S 規格で定義されたチタン第 2 種材からなる鏡面外観を有するスプーンを使用した。加熱工程および硬化処理工程は、650～830℃の温度範囲で処理温度を種々変化させて実行した。その後、硬さ、窒素および酸素の拡散深さと濃度、表面粗れ、表面組織における結晶粒の大きさを、それぞれ測定評価した。

硬さは、ビッカース硬度計（100 g 荷重）により測定し、表面から 1.0 μm の深さでのビッカース硬度 H_v が 750 以上のものを合格とした。

窒素および酸素の拡散深さと濃度は、2 次イオン質量分析計（SIMS）により測定した。

表面粗れは、表面粗さ計を使用して平均表面粗さ R_a を測定し、0.4 μm 以下を合格とした。

結晶粒の大きさ R_c は、表面の結晶組織を電子顕微鏡により測定し、20～65 μm の範囲内にあるものを合格とした。

これらの測定結果を表 1 に示す。

表 1

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ mの深さで の硬さ (Hv) | 表面から1.0 μ mの深さで の窒素濃度 (重量%) | 表面から1.0 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 表面から20 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 処理後の 平均表面 粗さR _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさR _c (μ m) | 評価 結果 |
|-----|--------------|---------------------------------------|--|--|---|--|---|----------|
| S 1 | 650 | 380 | 0.05 | 2.0 | 0.01 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 2 | 730 | 820 | 0.8 | 2.6 | 0.7 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 3 | 780 | 935 | 1.6 | 1.7 | 1.0 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 4 | 830 | 1320 | 2.1 | 2.2 | 1.5 | 1.0 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | — | — | — | 0.2 | 20~50 | — |

表 1 において、試料番号 S 1 ～ S 4 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類としてのスプーンである。なお、試料番号 S c は未処理の純チタン製食器類（スプーン）である。

表 1 に示したように、試料番号 S 1（処理温度 650℃）は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H v が 380 と低い値を示した。そこで、同深さ部分の窒素含有量をみると 0.05 重量%であり、ほとんど窒素を含有していない。すなわち、図 2 に示す第 1 の硬化層 102 が形成されていないことが分かる。さらに、表面から 20 μm の深さ部分の酸素含有量も 0.01 重量%であり、第 2 の硬化層 103 も形成されていないことが分かる。

試料番号 S 4（処理温度 830℃）は、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1320 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1.0 μm と大きく、また結晶粒 R c の大きさが 80 ～ 200 μm に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 2 および S 3 は、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H v が 820 ～ 935 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0.25 ～ 0.3 μm、結晶粒の大きさ R c が 30 ～ 60 μm で、未処理の純チタン製食器類（試

料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。

これら試料番号 S 2 および S 3 は、表面から 1.0 μm までの深さに 0.6 ~ 8.0 重量% (具体的には、0.8 ~ 1.6 重量%) の窒素、および 1.0 ~ 14.0 重量% (具体的には、1.7 ~ 2.6 重量%) の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 102 が形成されていることが分かる。さらに、表面から 20 μm までの深さに 0.5 ~ 14.0 重量% (具体的には、0.7 ~ 1.0 重量%) の酸素を含有しており、図 2 に示した第 2 の硬化層 103 も形成されていることが分かる。図 4 は、表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。測定対象は、試料番号 S 2 のチタン製食器類を用いた。

同図から明らかなように、表 1 に示す表面硬化処理された試料番号 S 2 のチタン製食器類は、表面から深さ 1 μm までの領域に多くの窒素および酸素を固溶しており、さらに深い領域では多くの酸素を固溶していることが分かる。かくして、表面硬化層を備えるチタン製食器類を得ることができた。前記試料番号 S 2、S 3 のチタン製食器類は、表面硬化処理前のチタン製食器類と同等の鏡面品質を保持していた。

次に、前記表面硬化層を備えるチタン製食器類をバレル研磨でさらに研磨した。以下に研磨方法について述べる。

まず、遠心バレル研磨機のパレル層内に上記食器類を配置する。

次いで、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル層内に入れる。そして、約 10 時間かけてバレル研磨を行ない、前記チタン製食器類の表面に形成された硬質層における、その

表面から $0.7 \mu\text{m}$ の部分を除去する。

これによって、この食器類の表面にあった微細な歪みが除去され、この食器類の表面がさらに円滑に均一化された。よって、さらに均一な銀白色の光沢を放つ鏡面を備えたチタン製食器類を得た。このように、チタン製食器類の鏡面の美観を向上させ、装飾的価値を高めるために、かかるパレル研磨は重要である。

なお、上記の実施形態ではパレル研磨を用いたが、研磨手段としては、バフ研磨、あるいはパレル研磨とバフ研磨の組み合わせなど、公知の機械的研磨手段を用いることができる。

また、第1の硬化層の表面を内部に向かって深く研磨しすぎると、窒素および酸素の含有量、特に窒素の含有量が少ない領域が表面に露呈してしまう。すなわち、研磨すればするほど、硬度の低い領域が露呈するため、食器類の表面硬度は低下してしまう。逆に、研磨する深さが浅いと、美しい鏡面を得ることができない。よって、研磨する深さは、第1の硬化層の表面から、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ に設定される。好ましくは $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。研磨する深さを上記の範囲に設定することにより、食器類の表面硬度を実用に耐えられる硬さに維持しつつ、平滑な鏡面を得ることができる。具体的には、研磨後の食器類に、 100 g 荷重で $500 \sim 800 \text{ Hv}$ のビッカース硬度が得られればよい。

上記の表面硬化処理は、従来のイオン注入、イオン窒化、浸炭などの硬化処理と比べ、処理時間が短く、生産性に優れる。しかも、上記の表面硬化処理を経たチタン製食器類は、その表面から 20μ

mもの深い領域まで達する硬化層を有しているので、長期間使用しても傷が付かない。特に、図15に示すナイフなどに応用した場合は、刃先が鈍らないので、切れ味が劣化することがない。また、図14に示すフォークの刃先についても同様の効果を奏する。以上のように、バレル研磨によって均一な光沢を放つ鏡面を備えることができるため、装飾的な価値を更に高めることができる。

また、前記硬化処理工程において、真空槽1内に導入する微量の酸素成分を含有する窒素主体の反応ガスとして、下記の混合ガスを選択しても、同等の結果が得られた。以下にこれらの測定結果を示す。

まず、混合ガスとして、99.7%の窒素に3000ppm(0.3%)の水蒸気を添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表2に示す。

表 2

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ mの深さで の硬さ (Hv) | 表面から1.0 μ mの深さで の窒素濃度 (重量%) | 表面から1.0 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 表面から20 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 処理後の 平均表面 粗さR _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさR _c (μ m) | 評価 結果 |
|-----|--------------|---------------------------------------|--|--|---|--|---|----------|
| S 5 | 650 | 405 | 0.06 | 1.9 | 0.01 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 6 | 730 | 840 | 0.9 | 2.5 | 0.8 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 7 | 780 | 940 | 1.6 | 2.0 | 1.2 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 8 | 830 | 1400 | 2.4 | 2.0 | 1.4 | 1.2 | 80~250 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | — | — | — | 0.2 | 20~50 | — |

表 2 において、試料番号 S 5 ～ S 8 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類である。

表 2 に示したように、試料番号 S 5（処理温度 6 5 0℃）は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1. 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 4 0 5 と低い値を示した。そこで、同深さ部分の窒素含有量をみると 0. 0 6 重量%であり、ほとんど窒素を含有していない。すなわち、図 2 に示す第 1 の硬化層 1 0 2 が形成されていないことが分かる。さらに、表面から 2 0 μ m の深さ部分の酸素含有量も 0. 0 1 重量%であり、第 2 の硬化層 1 0 3 も形成されていないことが分かる。

試料番号 S 8（処理温度 8 3 0℃）は、表面から 1. 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 4 0 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1. 2 μ m と大きく、また結晶粒 R c も 8 0 ～ 2 5 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 6 および S 7 は、表面から 1. 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 2 0 ～ 9 4 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0. 2 5 ～ 0. 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ～ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製食器類（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。

これら試料番号 S 6 および S 7 は、表面から 1. 0 μ m までの深

さに 0.6 ~ 8.0 重量% (具体的には、0.9 ~ 1.6 重量%) の窒素、および 1.0 ~ 14.0 重量% (具体的には、2.0 ~ 2.5 重量%) の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 102 が形成されていることが分かる。さらに、表面から 20 μ m までの深さに 0.5 ~ 14.0 重量% (具体的には、0.8 ~ 1.2 重量%) の酸素を含有しており、図 2 に示した第 2 の硬化層 103 も形成されていることが分かる。図 5 は、表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。測定対象は、試料番号 S 6 のチタン製食器類を用いた。同図から明らかなように、表 2 に示す表面硬化処理された試料番号 S 6 のチタン製食器類は、表面から深さ 1.0 μ m までの領域に多くの窒素および酸素を固溶しており、さらに深い領域では多くの酸素を固溶していることが分かる。

次に、混合ガスとして、99.4% の窒素に 2000 p.p.m (0.2%) の酸素、および 4000 p.p.m (0.4%) の水素を添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表 3 に示す。

表 3

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------|
| S 9 | 650 | 370 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 10 | 730 | 810 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 11 | 780 | 920 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 12 | 830 | 1300 | 1.1 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 3 において、試料番号 S 9 ～ S 1 2 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類である。

表 3 に示したように、試料番号 S 9（処理温度 6 5 0℃）は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1. 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 7 0 と低い値を示した。試料番号 S 1 2（処理温度 8 3 0℃）は、表面から 1. 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 3 0 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1. 1 μ m と大きく、また結晶粒の大きさ R c も 8 0 ～ 2 0 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 1 0 および S 1 1 は、表面から 1. 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 1 0 ～ 9 2 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0. 2 5 ～ 0. 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ～ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製食器類（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。

この結果から、試料番号 S 1 1 および S 1 2 は、表 1 における試料番号 S 2、S 3 のチタン製食器類と同様、表面から 1. 0 μ m までの深さに 0. 6 ～ 8. 0 重量%の窒素、および 1. 0 ～ 1 4. 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0. 5 ～ 1 4. 0 重量%の酸素を含有してお

り、図 2 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成していることも容易に推測できる。

次に、混合ガスとして、99.7%の窒素に、2500 ppm (0.25%) の水蒸気、および 500 ppm (0.05%) の二酸化炭素を添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表 4 に示す。

表 4

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R _c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|---|--|------|
| S 13 | 650 | 340 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 14 | 730 | 800 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 15 | 780 | 850 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 16 | 830 | 1240 | 1.0 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 4 において、試料番号 S 1 3 ～ S 1 6 は加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類である。

表 4 に示したように、試料番号 S 1 3 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 4 0 と低い値を示した。試料番号 S 1 6 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 2 4 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 0 μ m と大きく、また結晶粒の大きさ R c も 8 0 ～ 2 0 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 1 4 および S 1 5 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 0 0 ～ 8 5 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ～ 0 . 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ～ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。

この結果から、試料番号 S 1 4 および S 1 5 は、先に示した表 1 における試料番号 S 2、S 3 のチタン製食器類と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ～ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ～ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ～ 1 4 . 0 重量%の酸素を含

有しており、図 2 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成していることも容易に推測できる。

次に、混合ガスとして、99.3%の窒素に、7000ppm(0.3%)のエチルアルコールガスを添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表 5 に示す。

表 5

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R _c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|---|--|------|
| S 17 | 650 | 330 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 18 | 730 | 780 | 0.25 | 30~55 | 合格 |
| S 19 | 780 | 830 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 20 | 830 | 1200 | 1.0 | 80~180 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 5 において、試料番号 S 1 7 ~ S 2 0 は加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類である。

表 5 に示したように、試料番号 S 1 7 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 3 0 と低い値を示した。

試料番号 S 2 0 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 2 0 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 0 μ m と大きく、また結晶粒の大きさ R c も 8 0 ~ 1 8 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 1 8 および S 1 9 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 7 8 0 ~ 8 3 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 5 5 μ m で、未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。

この結果から、試料番号 S 1 8 および S 1 9 は、先に示した表 1 における試料番号 S 2、S 3 のチタン製食器類と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。さらに、表面から 2 . 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素を含

有しており、図 2 に示した第 2 の硬化層 103 を形成していることも容易に推測できる。

上述した実施形態では、加熱工程を高真空排気した後、真空雰囲気中で加熱し焼鈍処理を実施したが、真空雰囲気に限らず、この加熱工程を、チタンあるいはチタン合金製の食器類が反応しないヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で実施してもよい。ただし、この場合にも真空槽内は減圧状態とすることが好ましい。

また、上述した実施形態では、冷却工程を真空排気しながら実施したが、真空雰囲気に限らず、この冷却工程を、チタン製食器類が反応しないヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で実施してもよい。ただし、この場合にも真空槽 1 内は減圧状態とすることが好ましい。

(第 2 の実施の形態)

次に、本発明の第 2 の実施の形態について説明する。

第 2 の実施の形態における各工程の目的および基本的作用は、先に説明した第 1 の実施の形態と同じである。第 2 の実施形態は、大気圧の下において加熱工程および硬化処理工程を実施する点で、先の第 1 の実施形態と異なっている。また、大気圧の下で加熱工程を実施する際、チタン製食器類が活性な金属であることから、同部材が窒素および酸素成分以外の不純物成分と反応することを防止するために真空槽内に不活性ガスを導入している点でも、先の第 1 の実施形態と異なっている。

この第 2 の実施形態においても、加熱工程は、真空槽内を真空排

気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整した雰囲気の下で行なうことが好ましいが、真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なってもよい。加熱工程をこのような雰囲気下で行なうことにより、チタン製食器類が窒素および酸素成分（硬化処理工程で導入）以外の不純物と反応することを防止することができる。

加熱工程の後の硬化処理工程は、真空槽内を高真空排気して不活性ガスを除去し、続いて微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを真空槽内に導入するとともに同真空槽内を大気圧に調整し、かつ該真空槽 1 内を 700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、チタン製食器類の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる。

この硬化処理工程において用いられる混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。たとえば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコール等のアルコールガスなどが上記酸素成分として挙げられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

硬化処理工程の後、チタン製食器類を常温まで冷却する冷却工程は、第 1 の実施形態と同様、硬化処理工程と同一のガス雰囲気下で実施しないようにすることが好ましい。すなわち、冷却工程は、真空槽内を高真空排気して微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整し、常温まで冷却することが好ましい。なお、冷却工程は、真空雰囲気の下で実施してもよい。

以下、本実施形態における表面処理方法の具体的な処理条件について述べる。

まず第1の実施形態と同様に、チタン製食器類（被処理部材）として、JIS規格で定義されたチタン第2種材を熱間鍛造、冷間鍛造、あるいは両者の組み合わせによって、所望の形状に加工したチタン製食器類を製作した。

次いで、この食器類100をバフ研磨で研磨して、食器類の表面を鏡面に仕上げた。

次に、図3に示す表面処理装置を用いて、この食器類100の表面硬化処理を行なった。

まず、真空槽1の内部をガス排気管5を通して真空ポンプ7により真空吸引し、残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-2} Torr以下の圧力まで真空排気した後、電磁弁8を閉じる。続いて、ガス導入弁6を開き、ガス導入管4を通して真空槽1内へアルゴンガス（不活性ガス）を導入するとともに、大気開放管9のベント弁10を開いて真空槽1内の圧力を大気圧に調整する。この雰囲気の下で、ヒータ3により、チタン製食器類100を $650 \sim 830^{\circ}\text{C}$ まで30分間加熱し焼鈍処理する（加熱工程）。

次いで、大気開放管9のベント弁10およびガス導入管4のガス導入弁6を閉塞するとともに、ガス排気管5の電磁弁8を開いて真空ポンプ7による真空排気を実行する。真空排気は、真空槽1内が 1×10^{-2} Torr以下の圧力になるまで続ける。

その後、ガス排気管5の電磁弁8を閉塞するとともに、ガス導入管4のガス導入弁6を開き、真空槽1内へ99.7%の窒素に30

00ppm (0.3%) の水蒸気を添加した混合ガスを導入する。このとき、大気開放管 9 のベント弁 10 を開き、真空槽 1 内の圧力を大気圧に調整する。そして、焼鈍処理したときの温度 (650 ~ 830℃) をほぼ保ちながら 5 時間加熱する (硬化処理工程)。この硬化処理工程により、チタン製食器類 100 の表面に窒素 104 および酸素 105 を吸着、拡散させるとともに、同部材 100 の表面から内部へ窒素 104 および酸素 105 を固溶させることにより、第 1 の硬化層 102 と第 2 の硬化層 103 とからなる表面硬化層 101 が形成される (図 2 参照)。

硬化処理工程を終了した後、大気開放管 9 のベント弁 10 およびガス導入管 4 のガス導入弁 6 を閉じるとともに、ガス排気管 5 の電磁弁 8 を開いて、真空ポンプ 7 により真空槽 1 内を 1×10^{-2} Torr 以下の圧力まで真空排気して、上記混合ガスを除去する。続いて、ガス排気管 5 の電磁弁 8 を閉じるとともに、ガス導入管 4 のガス導入弁 6 を開き、アルゴンガスを導入する。同時に大気開放管 9 のベント弁 10 を開き、真空槽 1 内の圧力を大気圧に調整する。この雰囲気中で、チタン製食器類を常温まで冷却した (冷却工程)。

この第 2 の実施形態では、チタン製食器類 (被処理部材) として、図 14 に示す JIS 規格で定義されたチタン第 2 種材からなる鏡面外観を有するフォークを使用した。加熱工程および硬化処理工程は、650 ~ 830℃ の温度範囲で処理温度を種々変化させて実行した。その後、硬さ、表面粗れ、表面組織における結晶粒の大きさを、それぞれ測定評価した。

硬さは、ビッカース硬度計 (100 g 荷重) により測定し、表面

から $1.0 \mu\text{m}$ の深さでのビッカース硬度 H_v が 750 以上を合格とした。

表面粗れは、表面粗さ計を使用して平均表面粗さ R_a を測定し、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下を合格とした。

結晶粒の大きさ R_c は、表面の結晶組織を電子顕微鏡により測定し、 $20 \sim 65 \mu\text{m}$ の範囲内にあるものを合格とした。

これらの測定結果を表 6 に示す。

表 6

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------|
| S 21 | 650 | 360 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 22 | 730 | 840 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 23 | 780 | 1050 | 0.35 | 30~60 | 合格 |
| S 24 | 830 | 1410 | 1.3 | 80~250 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 6 において、試料番号 S 2 1 ~ S 2 4 は加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類である。

表 6 に示したように、試料番号 S 2 1 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 6 0 と低い値を示した。試料番号 S 2 4 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 4 1 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 3 μ m と大きく、また結晶粒の大きさ R c も 8 0 ~ 2 5 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 2 2 および S 2 3 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 4 0 ~ 1 0 5 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 5 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。この結果から、試料番号 S 2 2 および S 2 3 は、先に示した表 1 における試料番号 S 2、S 3 のチタン製食器類と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。

さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%

の酸素を含有しており、図 2 に示した第 2 の硬化層 103 を形成していることも容易に推測できる。かくして、表面硬化層を有する食器類を得る。試料番号 S 2 2、S 2 3 の食器類は、表面硬化処理前の食器類と同等の鏡面品質を保持していた。

また、硬化処理工程において、真空槽 1 内に導入する不活性ガスとして、ヘリウムガスを選択しても、同等の結果が得られた。なお、加熱工程および硬化処理工程は、第 2 の実施形態と同じく 650 ～ 830℃ の温度範囲で処理温度を種々変化させて実行し、その後、硬さ、表面粗れ、表面組織における結晶粒の大きさを、それぞれ測定評価した。以下、不活性ガスとしてヘリウムガスを選択した場合の測定結果を表 7 に示す。

表 7

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------|
| S 25 | 650 | 330 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 26 | 730 | 780 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 27 | 780 | 840 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 28 | 830 | 1220 | 1.0 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 7 において、試料番号 S 2 5 ~ S 2 8 は加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製食器類である。

表 7 に示したように、試料番号 S 2 5 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 3 0 と低い値を示した。試料番号 S 2 8 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 2 2 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 0 μ m と大きく、また結晶粒の大きさ R c も 8 0 ~ 2 0 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。チタン製食器類を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 2 6 および S 2 7 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 7 8 0 ~ 8 4 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製食器類 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。この結果から、試料番号 S 2 6 および S 2 7 は、先に示した表 1 における試料番号 S 2、S 3 のチタン製食器類と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 2 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。

さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%

の酸素を含有しており、図 2 に示した第 2 の硬化層 103 を形成していることも容易に推測できる。

なお、本実施形態では加熱工程を大気圧のアルゴン雰囲気、または大気圧のヘリウム雰囲気で実施したが、これらの雰囲気に限らず、この加熱工程を真空雰囲気下で実施してもよい。

また、本実施形態では冷却工程を大気圧のアルゴン雰囲気、または大気圧のヘリウム雰囲気で実施したが、これらの雰囲気に限らず、この冷却工程を真空雰囲気で実施してもよい。

なお、本発明は上述した各実施形態に限定されるものではない。上記各実施形態では、ヒータ 3 を用いてチタン製食器類を加熱し、窒素および酸素を固溶させていたが、その他にもたとえば、プラズマを利用して、チタン製食器類へ窒素および酸素を固溶させてもよい。

また、硬化処理工程において真空槽 1 内に導入する微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとしては、上記各実施形態で使用したものに限定されず、たとえば、窒素ガスに、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などの酸素成分を含むガスを添加した混合ガスであってもよい。さらに加えて、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガスや、水素成分、ホウ素成分、炭素成分を含むガスを微量添加してもよい。

また、各実施形態において、加熱工程の処理時間は 30 分間に設定したが、これに限定されるものではなく、たとえば 30 分～2 時間の範囲で任意に設定することができる。

さらに、各実施形態において、硬化処理工程の処理時間は 5 時間

に設定したが、これに限定されるものではなく、必要に応じて任意に設定することができる。ただし、硬化処理工程の処理時間が1時間に満たないと、窒素および酸素の拡散固溶が十分に進行せず、必要な硬度を得られないおそれがある。一方、硬化処理工程の処理時間が10時間を超えると、チタン製食器類に表面粗れを生じるおそれがある。したがって、硬化処理工程の処理時間は、1～10時間の範囲内に設定することが好ましい。

(第3の実施の形態)

次に、本発明の第3の実施の形態について図6を用いて説明する。

図6は、本実施形態によって得られるチタン製食器類の構造を示す模式図である。本実施形態は、第1あるいは第2の実施形態で得られたチタン製食器類100の表面硬化層101の上に、乾式メッキ法の1つであるイオンプレティング法によって金色の硬質被膜としての窒化チタンから成るTiN被膜201を形成し、チタン製食器類200を得たことを特徴とする。

以下、本実施形態における金色の硬質被膜としての窒化チタンから成るTiN被膜201の形成方法を説明する。

まず、第1または第2の実施形態で得られた前記チタン製食器類100をイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。(図示せず) なお、イオンプレティング装置は、一般に使用されているものであり、装置の説明は省略する。

次いで、この装置内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した後、

アルゴンガスを $3.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ まで導入した。

次に、この装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時に前記チタン製食器類 100 に -50 V の電位を印加して、10 分間ボンバードクリーニングを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを $2.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ まで導入した。そして、装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを 10 分間蒸発させて、前記チタン製食器類 100 の表面全体、すなわち、この食器 100 の表面硬化層 101 の上に TiN 被膜 201 を $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚で形成し、チタン製食器類 200 を得た。

このようにして得られたチタン製食器類 200 は、TiN 被膜 201 が金と同じような光学的特性を備えるが故に、均一な金色色調を呈した。これにより、チタン製食器類の装飾的な価値をさらに高めることができた。また、硬質である TiN 被膜 201 は、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えているため、表面硬化処理を施した食器類がさらに傷付きにくくなった。

なお、乾式メッキ法としては、上記したイオンプレティング法に限らず、スパッタ法や真空蒸着法などの公知の手段を用いることができる。

また、乾式メッキ法で被覆される金色の硬質被膜として、周期律表の 4a、5a、6a 族元素 (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W) の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物、または窒炭酸化物からなる硬質被膜を採用することができる。周期律表の 4

a、5a、6a族元素をMで表わし、Mの窒化物を MN_x で表わしたとき、窒化度を示すxの値が1より小さくなるに従って、前記Mの窒化物 MN_x の被膜の色調は金色から淡黄色に近づく。また、窒化度を示すxの値が1より大きくなるに従って、被膜の金色は、赤味を帯びてくる。また、窒化度を示すxの値が、0.9～1.1の範囲であれば、金、あるいは金合金の色調に近い金色を窒化物 MN_x の被膜を形成することができる。特に、窒化度を示すxの値が、 $x=1$ のとき、Mの窒化物 MN_x の被膜は、十分な硬度を備える硬質被膜であると同時に、金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を呈する。

前記周期律表の4a、5a、6a族元素Mの炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物についても、それらの炭化度、酸化度、窒化度を所定の範囲に制御することにより、それらの被膜に金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を付与することができる。特に、TiN被膜とZrN被膜は、十分な硬度を備える硬質被膜であると同時に、金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を呈するので好ましい。また、前記Mの窒化物 MN_x の膜厚が薄いと、被膜に有効な耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を得ることができない。逆に、被膜の膜厚が厚いと、被膜形成にかかる時間が長くなって、被膜のコストが高くなる。よって、Mの窒化物 MN_x の被膜の膜厚は、好ましくは0.1～1.0 μm の範囲、さらに好ましくは0.2～5 μm の範囲に制御される。

(第4の実施の形態)

次に、本発明の第 4 の実施の形態について図 7、図 8 および図 9 用いて説明する。

図 7 と図 8 は、硬質被膜を部分的に被覆する工程を示す図であり、図 9 は、本実施形態によってチタン製食器類に硬質被膜が部分的に被覆形成された状態を示す構造模式図である。

本実施形態は、第 1 あるいは第 2 の実施形態で得られたチタン製食器類 100 の表面硬化層 101 の上に、乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティング法によって窒化チタンから成る金色の硬質被膜 301 を部分的に形成し、チタン製食器類 300 を得たことを特徴とする。

以下、本実施形態における窒化チタンから成る金色の硬質被膜 301 の部分的形成方法について説明する。

まず、第 1 あるいは第 2 の実施形態で得られたチタン製食器類 100 の表面硬化層 101 の上、すなわち、前記チタン製食器類 100 の表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷して、マスキング層 302 を形成した。

次に、マスキング層 302 を形成したチタン製食器類 100 をイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。(図示せず) なお、イオンプレティング装置は、一般に使用されているものであり、装置の説明は省略する。

次いで、装置内を $1.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ まで排気した後、アルゴンガスを $3.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ まで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極

を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時に前記チタン製食器類 100 に -50 V の電位を印加して、10 分間ボンバードクリーニングを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを $2.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ まで導入した。そして、装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを 10 分間蒸発させて、前記チタン製食器類 100 の表面硬化層 101 の表面、およびマスキング層 302 の表面に TiN 被膜 301、301a を $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

次に、エチルメチルケトン (EMK)、あるいはエチルメチルケトン (EMK) に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液によりマスキング層 302 を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層 302 とその上に積層された TiN 被膜 301a を剥離した。この剥離によって、TiN 被膜 301 が被覆された金色色調を呈する部分と、TiN 被膜が被覆されていない銀白色を呈する部分とを有するツートーンのチタン製食器類 300 を得た。これにより、さらに、チタン製食器類の美観を向上させ、装飾的価値を高めることができた。

なお、前記マスキング手段としては、本実施形態で説明したような化学的マスキング層を設ける他に、機械的なマスキング手段を用いてもよい。すなわち、表面硬化層を窒化チタン被膜で被覆する前に、予めチタン製食器類の任意の部分に金属製のキャップを被せておき、表面硬化層を窒化チタン被膜で被覆した後、かかるキャップを取除けばよい。このキャップを取り除くと、キャップが被せられ

ていた前記チタン製食器類の部分は窒化チタン被膜で被覆されず、キャップが被せられなかった部分は窒化チタン被膜で被覆される。

本実施形態では、硬質被膜として窒化チタン被膜を用いた例で説明したが、第3の実施形態で説明したように、乾式メッキ法で表面硬化層の上に形成される金色の硬質被膜として、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

(第5の実施の形態)

次に、本発明の第5の実施の形態について図10を用いて説明する。

図10は、本実施形態によって得られるチタン製食器類の構造を示す模式図である。

本実施形態は、第1あるいは第2の実施形態で得られたチタン製食器類100の表面硬化層101の上に、乾式メッキ法の1つであるイオンプレティング法によって窒化チタンから成る金色の硬質被膜201を形成し、前記硬質被膜201の上に金合金被膜としての金-チタン金合被膜401を形成することによって、チタン製食器類400を得たことを特徴とする。

以下、本実施形態における窒化チタンから成る金色の硬質被膜201、および金合金被膜401の形成方法を説明する。

まず、第1あるいは第2の実施形態で得られた前記チタン製食器類100をイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。(図示せず) なお、イオンプ

レティーン装置は、一般に使用されているものであり、装置の説明は省略する。

次いで、装置内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した後、アルゴンガスを 3.0×10^{-3} Torrまで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にチタン製食器類100に -50 Vの電位を印加して、10分間ボンバードクリーニングを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを 2.0×10^{-3} Torrまで導入した。

そして、この装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを10分間蒸発させて、チタン製食器類100の表面全体にTiN被膜102を $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

次いで、チタンの蒸発と窒素ガスの導入を止め、この装置内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した。

次いで、この装置内にアルゴンガスを 1.0×10^{-3} Torrまで導入してプラズマを発生させた後、金50原子%とチタン50原子%とからなる金-チタン混合物を蒸発させ、金合金被膜としての金-チタン金合被膜401を形成した。そして、前記金-チタン金合被膜401の厚みが $0.3 \mu\text{m}$ になったところで金-チタン混合物の蒸発を止め、前記硬質被膜201、および金-チタン金合被膜401が形成されたチタン製食器類400を得た。

このようにして得られたチタン製食器類400は、均一な金色色調を呈した。これにより、チタン製食器類の装飾的な価値をさらに

高めることができた。また、最外層被膜に金—チタン金合被膜 401 を被覆したことにより、窒化チタン被膜 201 よりさらに暖かみのある金色色調を呈するチタン製食器類を得た。これにより、さらにチタン製食器類の美観を向上させ、装飾的価値を高めることができた。

一般的に金合金被膜自体は、 $10\mu\text{m}$ を超える厚い膜厚でなければ、有効な耐摩耗性、耐食性あるいは耐擦傷性を得ることができない。金は、非常に高価な金属である。よって、かかる金合金被膜を厚く被覆することは、被膜のコストを大幅に高くしてしまう。しかしながら、本実施形態においては、金合金被膜からなる最外層被膜の下に、硬質な TiN 被膜を設けた。TiN 被膜が、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えるため、金合金被膜からなる最外層被膜は薄くてもよい。これにより、高価な金の使用量が減るため、被膜のコストが安価にすることができるという利点がある。

また、薄く被覆された金合金被膜からなる最外層被膜が部分的に摩耗して、その下の TiN 被膜が露出する可能性があるが、いかなる局所的な最外層被膜の摩耗も決して目立つことはない。なぜならば、TiN 被膜は、金と同じような光学的特性を備え、金色色調を有するからである。金色色調の金合金被膜からなる最外層被膜が摩耗した部分の下から、同じ金色色調の TiN 被膜が現れる。したがって、金合金被膜からなる最外層被膜を薄くしても、その摩耗が視認されることがなく、チタン製食器類の美観および装飾的価値を維持することができる。

また、本実施形態では、硬質被膜として窒化チタン被膜を用いた

が、この他に乾式メッキ法で被覆される金色の硬質被膜として、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

また、金合金被膜として、上記した金-チタン合金被膜以外にも、Al、Si、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、IrおよびPtから選ばれた少なくとも1つと金との合金からなる被膜を形成させることができる。

さらに、第4の実施形態に記載したように、前記チタン製食器類100の表面に部分的に被覆された窒化チタン被膜の上に、かかる金合金被膜を形成してもよい。

この例を図11と図12に示す。図11は、前記チタン製食器類100の表面に硬質被膜を部分的に被覆し、前記部分的に被覆された硬質被膜の表面を金合金被膜で被覆する工程を示す図であり、図12は、前記チタン製食器類100の表面に硬質被膜、および金合金被膜が部分的に形成された状態を示す構造模式図である。

以下、硬質被膜、および金合金被膜を部分的に形成する方法について簡単に説明する。

まず、第1あるいは第2の実施形態で得られたチタン製食器類100の表面硬化層101の上、すなわち、前記チタン製食器類100の表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷して、マスキング層502を形成した。

次に、マスキング層502を形成した前記チタン製食器類100

をイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。

次に、イオンプレティング法を用いて、本実施形態と同じ作業条件で前記チタン製食器類 100 の表面硬化層 101 の表面、およびマスキング層 502 の表面に金色の硬質被膜である窒化チタンから成る TiN 被膜 501、501a を $0.5\ \mu\text{m}$ の膜厚で形成し、前記 TiN 被膜 501、501a の上に金合金被膜としての金-チタン金合被膜 503、503a を $0.3\ \mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

次に、エチルメチルケトン (EMK)、あるいはエチルメチルケトン (EMK) に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液によりマスキング層 502 を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層 502 およびその上に積層された TiN 被膜 501a、および金-チタン金合被膜 503a を剥離した。この剥離によって、金-チタン金合被膜 503 が形成された金色色調を呈する部分と、金-チタン金合被膜 503 および TiN 被膜 501 で被覆されていない銀白色を呈する部分とを有するツートーンのチタン製食器類 500 を得た。

なお、上記の第 3、第 4 および第 5 の実施形態では、金色色調の硬質被膜を採用したが、周期律表の 4a、5a、6a 族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物における炭化度、酸化度、窒化度を低くすることにより、かかる硬質被膜の色調を銀白色に近い色調にすることもできる。この結果、硬質被膜で被覆されていないチタンあるいはチタン合金製食器類の金属色と同じ色調の硬質被膜を形成することができる。さらに、かかる銀白色の硬質被膜

の上に、金の含有量を低くした同じく銀白色の金合金被膜を被覆することもできる。

なお、本発明において、チタンとは、純チタンを主体とする金属材料を意味し、JIS規格で定義されているチタン第1種、チタン第2種、チタン第3種などをいう。また、チタン合金とは、純チタンを主体とする金属にアルミニウム、バナジウム、鉄などを添加した金属材料を意味し、JIS規格で定義されているチタン60種、チタン60E種などをいう。この他にも、各種チタン合金および各種チタン基の金属間化合物が、チタン合金材料に含まれる。

また、本実施形態においては、チタン製食器類として、スプーン、ナイフ、フォーク等を例にとりて説明したが、これに限定されるものではなく、箸、皿、コップ等の多くの食器類に適用することが可能である。

硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法

本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法について、以下の実施の形態により説明する。

(内部硬化層を形成するための第1の実施の形態)

まず、チタンまたはチタン合金からなる基材（以下、チタン製基材と称する）に形成される内部硬化層、およびそれを形成する方法について説明する。

内部硬化層は、チタン製基材の表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素および酸素を固溶する第1硬化層と、該第1硬化層より内部に向かって任意の深さに形成された第2硬化層とから

なる。この説明には図 16 から図 20 が参照される。

図 17 に示すように、チタン製基材 100 の表面部分には、内部硬化層 101 が形成されている。この内部硬化層 101 は、表面からほぼ $20\ \mu\text{m}$ の深さまで広がっている。この内部硬化層 101 は、窒素 104 および酸素 105 が固溶している第 1 の硬化層 102 と、酸素 105 が固溶している第 2 の硬化層 103 とに分けられる。第 1 の硬化層 102 は、表面からほぼ $1\ \mu\text{m}$ の深さまでの領域に認められ、それ以上の深さ領域が第 2 の硬化層 103 となっている。窒素 104 および酸素 105 が固溶している第 1 の硬化層 102 は、特に硬度が高く部材表面の傷付きを防止する機能を有している。また、第 2 の硬化層 103 は、部材の深部まで硬化範囲を広げ、耐衝撃性を向上させる機能を有している。

このように、チタン製基材は、その表面に、窒素および酸素が固溶した第 1 の硬化層と、酸素が固溶した第 2 の硬化層とをもって内部硬化層を形成することにより、表面粗れがなく外観品質に優れるとともに、十分な硬度を備えることが可能となった。

ここで、窒素および酸素の固溶可能な範囲は、第 1 の硬化層において、窒素が $0.6 \sim 8.0$ 重量%、酸素が $1.0 \sim 14.0$ 重量%であった。また、第 2 の硬化層においては、酸素が $0.5 \sim 14.0$ 重量%であった。したがって、上記の固溶可能な範囲でなるべく多くの窒素または酸素を固溶していることが好ましい。ただし、チタン製基材の良好な外観品質を保持する観点から、表面粗れを生じない範囲で窒素または酸素の固溶濃度を選定する必要がある。

また、窒素および酸素を固溶する第 1 の硬化層は、概ね部材表面

から 1.0 μm までの深さに形成することが好ましい。このような深さに第 1 の硬化層を形成することで、結晶粒の粗大化による表面粗れを抑制するとともに、十分な表面硬度を得ることができた。

一方、酸素を固溶する第 2 の硬化層は、第 1 の硬化層より深い領域で概ね 20 μm までの深さに形成することが好ましい。このような深さに第 2 の硬化層を形成することで、表面硬度を一層向上させることができる。

次に本実施形態に用いた表面処理装置の概要について説明する。

図 18 に示す表面処理装置は、真空槽 1 を中心に構成してある。真空槽 1 の内部には、チタン製基材 100 を載置するトレイ 2、および加熱手段としてのヒータ 3 が配設してある。また、真空槽 1 には、ガス導入管 4 とガス排気管 5 が接続してある。ガス導入管 4 は、図示しないガス供給源と連通している。このガス導入管 4 の中間部にはガス導入弁 6 が設けてあり、このガス導入弁 6 の開閉操作により、真空槽 1 内に所要のガスを導入することができる。一方、ガス排気管 5 は真空ポンプ 7 と連通しており、真空ポンプ 7 の吸引力で真空槽 1 内のガスを吸引して排気できるようになっている。なお、ガス排気管 5 の中間部には、真空吸引動作の実行／停止を制御するための電磁弁 8 が設けてある。さらに、真空槽 1 には大気開放管 9 が接続してあり、同管 9 の中間部に設けたベント弁 10 を開放することにより、真空槽 1 内の圧力を大気圧とすることができる。

次に、チタン基材の表面処理方法について説明する。

本実施形態におけるチタン基材の表面処理方法は、次の工程を含むことを特徴とする。

(1) 真空槽内にチタン製基材 100 を配置し、加熱して焼鈍処理する加熱工程。

(2) 加熱工程の後、微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で該真空槽 1 内を 700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、チタン製基材 100 の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程。

(3) 硬化処理工程の後、チタン製基材 100 を常温まで冷却する冷却工程。

前記加熱工程は、熱間鍛造加工や、その後の研磨加工によって、チタン製基材 100 の表面に発生する加工歪層を緩和する目的で、前記基材 100 を加熱し焼鈍処理する工程である。研磨加工により生ずる加工歪層は、研磨加工時の応力が格子歪として残存するもので、アモルファス相か、あるいは結晶性が低下した状態となっている。研磨加工後の基材 100 に対し、焼鈍処理する加工工程を省略して次の硬化処理工程を実施した場合、同硬化処理工程において、加工歪層を緩和しながら窒素および酸素の拡散、固溶を進行させることになる。

その結果、チタン製基材 100 の表面における窒素と酸素との反応量が高まり、内部への拡散、固溶量が減少するとともに、表面近傍に着色物質である窒化物および酸化物が形成される。これら着色物質の形成は、外観品質を低下させるため好ましくない。このため、本実施形態においては硬化処理工程の前に加熱工程を挿入して加工歪を事前に除去し、硬化処理工程における窒素および酸素の固溶を

促進している。

この加熱工程は、真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なうことが好ましい。あるいは、真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態下で行なうことが好ましい。加熱工程をこのような雰囲気下で行なうことにより、チタン製基材が窒素および酸素成分（硬化処理工程で導入）以外の不純物と反応することを防止することができる。

次に、硬化処理工程では、微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、チタン製基材 100 の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる。この硬化処理工程によって、基材 100 の表面近傍に、窒素と酸素が固溶した第 1 の硬化層を形成するとともに、基材 100 の深さ方向に酸素が深く固溶した第 2 の硬化層が形成される。

混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。たとえば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコールなどが上記酸素成分として挙げられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

この硬化処理工程においては、チタン製基材 100 に対し、窒素と微量の酸素成分が化合物を形成することなく、基材 100 の内部へと拡散、固溶されなければならない。そのためには、同工程における処理温度が重要となる。

そこで、この最適処理温度を求めるため、JIS 規格で定義された鏡面外観を有するチタン第 2 種材を被処理部材とし、処理温度を

630～830℃の範囲で変化させて本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材の製造方法に基づく表面処理を実施した。

微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとしては、99.4%の窒素に、2000ppm(0.2%)の酸素と、4000ppm(0.4%)の水素とを添加した混合ガスを用いた。真空槽内は減圧状態とし、5時間の加熱処理を行なった。

硬化処理後の被処理部材に対し、そのビッカース硬度Hv(10g荷重)を測定した結果を図1に示す。

同図から明らかなように、処理温度が700℃より低いと、ビッカース硬度Hvが750以下となり、十分な硬化処理がなされなかった。これは、700℃より低い処理温度では、被処理部材に対し、窒素および酸素が十分に拡散、固溶しないため、第1の硬化層および第2の硬化層が適正に形成されないことに起因する。一方、処理温度が800℃より高温の場合、被処理部材に対し、窒素と酸素の拡散、固溶速度が大きく、深い領域まで硬化層が得られる。このため、ビッカース硬度Hvは1100以上となった。

しかしながら、処理温度が800℃を超えると、被処理部材の結晶粒が粗大化して表面粗れが発生することが分かった。したがって、800℃を超える処理温度とした場合、チタン製基材の外観品質を良好に保てない。この場合、表面粗れが発生するため、後工程に表面研磨などを挿入する必要があった。

以上の結果を踏まえ、700～800℃の温度範囲内で硬化処理工程を実施することとした。上述した窒素主体の混合ガスにおける酸素成分の含有濃度は任意でよいが、好ましくは窒素に対して酸素

成分の濃度を 100～30000 ppm に調整する。すなわち、酸素成分の濃度が 100 ppm (0.01%) より小さいと、酸素の固溶が充分に行なわれず、一方、酸素成分の濃度が 30000 ppm (3%) を超えると、チタン製基材の表面に酸化物層が形成され、表面粗れを発生するおそれがある。

また、上述した硬化処理工程の減圧の程度は任意でよいが、好ましくは 0.01～10 Torr の範囲内に真空槽内の圧力を調整する。

また、硬化処理工程において用いられる混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。たとえば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコール等のアルコールガスなどが上記酸素成分として挙げられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

次に、冷却工程について説明する。

冷却工程は、硬化処理工程を終了した前記チタン製基材 100 を、速やかに常温まで下げることを目的とする。この冷却工程は、硬化処理工程と同一のガス雰囲気で実施しないようにすることが好ましい。硬化処理工程と同一のガス雰囲気で冷却工程を実施した場合、前記基材 100 の表面に窒化物や酸化物が形成され、外観品質を低下させてしまうおそれがある。

そこで、この冷却工程は、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気で実施することが好ましい。すなわち、冷却工程は、真空槽内を高真空排気して微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガス

を除去し、続いて真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態で常温まで冷却することが好ましい。なお、冷却工程は、真空雰囲気の下で実施してもよい。

以下、本実施形態における表面処理方法の具体的な処理条件について述べる。

まず、チタン製基材（被処理部材）として、J I S規格で定義されたチタン第2種材を熱間鍛造、冷間鍛造、あるいは両者の組み合わせによって、所望の形状に加工した基材を製作した。また、基材100の形状が鍛造加工で得にくい場合には、切削加工を施してもよい。

次いで、基材100をバフ研磨で研磨して、基材の表面を鏡面に仕上げた。

次に、図18に示す表面処理装置を用いて、前記基材100の表面硬化処理を行なった。

まず、前記表面処理装置の真空槽1の内部をガス排気管5を通じて残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-5} Torr以下の圧力まで高真空排気した後、ヒータ3により基材100を650～830℃の温度で加熱する。この加熱状態を30分間保持して、基材100を焼鈍処理する（加熱工程）。

次いで、ガス導入管4から反応ガスとして、99.5%の窒素に5000 ppm（0.5%）の酸素を添加した混合ガスを導入する。そして、真空槽1の内部圧力を0.2 Torrに調整するとともに、焼鈍処理したときの温度（650～830℃）をほぼ保ちながら5時間加熱する。この硬化処理工程により、基材100の表面に窒素

104および酸素105を吸着、拡散させるとともに、基材100の表面から内部へ窒素104および酸素105を固溶させることにより、第1の硬化層102と第2の硬化層103とからなる内部硬化層101が形成される（図17参照）。（硬化処理工程）。

この後、上記混合ガスの供給を停止して、真空排気を行ないながら基材を常温まで冷却した（冷却工程）。

次に、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えた複数の結果を比較する。

基材（被処理部材）として、JIS規格で定義されたチタン第2種材からなる鏡面外観を有するものを使用した。加熱工程および硬化処理工程は、650～830℃の温度範囲で処理温度を種々変化させて実行した。その後、硬さ、窒素および酸素の拡散深さと濃度、表面粗れ、表面組織における結晶粒の大きさを、それぞれ測定評価した。

硬さは、ビッカース硬度計（100g荷重）により測定し、表面から1.0μmの深さでのビッカース硬度H_vが750以上であるものを合格とした。

窒素および酸素の拡散深さと濃度は、2次イオン質量分析計（SIMS）により測定した。

表面粗れは、表面粗さ計を使用して平均表面粗さR_aを測定し、0.4μm以下を合格とした。

結晶粒R_cの大きさは、表面の結晶組織を電子顕微鏡により測定し、20～65μmの範囲内にあるものを合格とした。

これらの測定結果を表8に示す。

表 8

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ mの深さで の硬さ (Hv) | 表面から1.0 μ mの深さで の窒素濃度 (重量%) | 表面から1.0 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 表面から20 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 処理後の 平均表面 粗さR _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさR _c (μ m) | 評価 結果 |
|-----|--------------|---------------------------------------|--|--|---|--|---|----------|
| S 1 | 650 | 380 | 0.05 | 2.0 | 0.01 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 2 | 730 | 820 | 0.8 | 2.6 | 0.7 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 3 | 780 | 935 | 1.6 | 1.7 | 1.0 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 4 | 830 | 1320 | 2.1 | 2.2 | 1.5 | 1.0 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | — | — | — | 0.2 | 20~50 | — |

表 8 において、試料番号 S 1 ～ S 4 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られたチタン製基材である。なお試料番号 S c は、未処理の純チタン製の基材である。表 8 に示したように、試料番号 S 1（処理温度 650℃）は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製基材（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H v が 380 と低い値を示した。そこで、同深さ部分の窒素含有量をみると 0.05 重量%であり、ほとんど窒素を含有していない。すなわち、図 17 に示す第 1 の硬化層 102 が形成されていないことが分かる。さらに、表面から 20 μm の深さ部分の酸素含有量も 0.01 重量%であり、第 2 の硬化層 103 も形成されていないことが分かる。

試料番号 S 4（処理温度 830℃）は、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1320 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1.0 μm と大きく、また結晶粒 R c も 80 ～ 200 μm に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 2 および S 3 は、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H v が 820 ～ 935 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0.25 ～ 0.3 μm、結晶粒の大きさ R c が 30 ～ 60 μm で、未処理の純チタン製基材（試料番号 S c）と同等な良好の外観品質を保持していた。

これら試料番号 S 2 および S 3 は、表面から 1.0 μm までの深

さに 0.6 ~ 8.0 重量% (具体的には、0.8 ~ 1.6 重量%) の窒素、および 1.0 ~ 14.0 重量% (具体的には、1.7 ~ 2.6 重量%) の酸素をそれぞれ含有しており、図 17 に示した第 1 の硬化層 102 が形成されていることが分かる。さらに、表面から 20 μ m までの深さに 0.5 ~ 14.0 重量% (具体的には、0.7 ~ 1.0 重量%) の酸素を含有しており、図 17 に示した第 2 の硬化層 103 も形成されていることが分かる。図 19 は、表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。測定対象は、試料番号 S2 の基材を用いた。

同図から明らかなように、先に示した表 8 における表面硬化処理された試料番号 S2 の基材は、表面から深さ 1 μ m までの領域に多くの窒素および酸素を固溶しており、さらに深い領域では多くの酸素を固溶していることが分かる。かくして、内部硬化層を備える基材を得ることができた。前記試料番号 S2、S3 の基材は、表面硬化処理前の基材と同等の鏡面品質を保持していた。

次に、前記内部硬化層を備えるチタン製基材をバレル研磨でさらに研磨した。研磨方法について以下に述べる。

まず、遠心バレル研磨機のバレル層内に基材を配置する。

次いで、研磨媒体として、くるみのチップとアルミナ系研磨剤をバレル層内に入れる。そして、約 10 時間かけてバレル研磨を行ない、前記基材の表面に形成された硬質層における、その表面から 0.7 μ m の部分を除去する。これによって、前記基材の表面にあった微細な歪みが除去され、前記基材の表面がさらに円滑に均一化された。よって、さらに均一な銀白色の光沢を放つ鏡面を備えたチタン

製基材を得た。したがって、基材の鏡面の美観を向上させ、装飾的価値を高めるために、かかるバレル研磨は重要である。

なお、上記の実施形態ではバレル研磨を用いたが、研磨手段としては、バフ研磨、あるいはバレル研磨とバフ研磨の組み合わせなど、公知の機械的研磨手段を用いることができる。

また、第1の硬化層の表面を内部に向かって深く研磨しすぎると、窒素および酸素の含有量、特に窒素の含有量が少ない領域が表面に露呈してしまう。すなわち、研磨すればするほど、硬度の低い領域が露呈するため、基材の表面の硬度は低下してしまう。逆に、研磨する深さが浅いと、美しい鏡面を得ることができない。故に、研磨する深さは、第1の硬化層の表面から、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ に設定される。好ましくは、 $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。研磨する深さを上記の範囲に設定することにより、基材の表面硬度を実用に耐えられる硬さに維持しつつ、平滑な鏡面を得ることができる。具体的には、研磨後のチタン製基材に、 100 g 荷重で $500 \sim 800$ のビッカース硬度 H_v が得られればよい。

上記の表面硬化処理は、従来のイオン注入、イオン窒化、浸炭などの硬化処理と比べ、処理時間が短く、生産性に優れる。しかも、上記の表面硬化処理を経たチタン製基材は、その表面から $20 \mu\text{m}$ もの深い領域まで達する硬化層を備えているので、長期間使用しても傷が付かない。特に、バレル研磨によって均一な光沢を放つ鏡面を備えることができるため、装飾的な価値を高めることができる。

また、前記硬化処理工程において、真空槽1内に導入する微量の

酸素成分を含有する窒素主体の反応ガスとして、下記の混合ガスを選択しても、同等の結果が得られた。以下にこれらの測定結果を示す。

まず、混合ガスとして、99.7%の窒素に3000ppm(0.3%)の水蒸気を添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表9に示す。

表 9

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ mの深さで の硬さ (Hv) | 表面から1.0 μ mの深さで の窒素濃度 (重量%) | 表面から1.0 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 表面から20 μ mの深さで の酸素濃度 (重量%) | 処理後の 平均表面 粗さR _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさR _c (μ m) | 評 価 結 果 |
|-----|--------------|---------------------------------------|--|--|---|--|---|------------|
| S 5 | 650 | 405 | 0.06 | 1.9 | 0.01 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 6 | 730 | 840 | 0.9 | 2.5 | 0.8 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 7 | 780 | 940 | 1.6 | 2.0 | 1.2 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 8 | 830 | 1400 | 2.4 | 2.0 | 1.4 | 1.2 | 80~250 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | — | — | — | 0.2 | 20~50 | — |

表 9 において、試料番号 S 5 ～ S 8 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られた基材である。

表 9 に示したように、試料番号 S 5（処理温度 650℃）は、表面処理後の平均表面粗さ R_a および結晶粒の大きさ R_c については、ともに未処理の純チタン製基材（試料番号 S_c）と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H_v が 405 と低い値を示した。そこで、同深さ部分の窒素含有量をみると 0.06 重量% であり、ほとんど窒素を含有していない。すなわち、図 17 に示す第 1 の硬化層 102 が形成されていないことが分かる。さらに、表面から 20 μm の深さ部分の酸素含有量も 0.01 重量% であり、第 2 の硬化層 103 も形成されていないことが分かる。

試料番号 S 8（処理温度 830℃）は、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H_v が 1400 と高いものの、平均表面粗さ R_a が 1.2 μm と大きく、また結晶粒 R_c も 80 ～ 250 μm に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 6 および S 7 は、表面から 1.0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H_v が 820 ～ 940 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R_a が 0.25 ～ 0.3 μm、結晶粒の大きさ R_c が 30 ～ 60 μm で、未処理の純チタン製基材（試料番号 S_c）と同等な良好の外観品質を保持していた。

これら試料番号 S 6 および S 7 は、表面から 1.0 μm までの深さに 0.6 ～ 8.0 重量%（具体的には、0.9 ～ 1.6 重量%）

の窒素、および1.0～14.0重量%（具体的には、2.0～2.5重量%）の酸素をそれぞれ含有しており、図17に示した第1の硬化層102が形成されていることが分かる。さらに、表面から20 μ mまでの深さに0.5～14.0重量%（具体的には、0.8～1.2重量%）の酸素を含有しており、図17に示した第2の硬化層103も形成されていることが分かる。図20は、表面からの深さに対する窒素含有量および酸素含有量を測定した結果を示す図である。測定対象は、試料番号S6の基材を用いた。

同図から明らかなように、先に示した表9における表面硬化処理された試料番号S6の基材は、表面から深さ1.0 μ mまでの領域に多くの窒素および酸素を固溶しており、さらに深い領域では多くの酸素を固溶していることが分かる。

次に、混合ガスとして、99.4%の窒素に2000ppm（0.2%）の酸素、および4000ppm（0.4%）の水素を添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表10に示す。

表 10

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R _c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|---|--|------|
| S 9 | 650 | 370 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 10 | 730 | 810 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 11 | 780 | 920 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 12 | 830 | 1300 | 1.1 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 1 0 において、試料番号 S 9 ~ S 1 2 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られた基材である。

表 1 0 に示したように、試料番号 S 9 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 7 0 と低い値を示した。試料番号 S 1 2 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 3 0 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 1 μ m と大きく、また結晶粒 R c も 8 0 ~ 2 0 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 1 0 および S 1 1 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 1 0 ~ 9 2 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。

この結果から、試料番号 S 1 1 および S 1 2 は、先に示した表 8 における試料番号 S 2、S 3 の基材と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 1 7 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素を含有しており、図 1 7 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成していることも容

易に推測できる。

次に、混合ガスとして、99.7%の窒素に2500 ppm (0.25%)の水蒸気、および500 ppm (0.05%)の二酸化炭素を添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表11に示す。

表 1 1

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------|
| S 13 | 650 | 340 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 14 | 730 | 800 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 15 | 780 | 850 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 16 | 830 | 1240 | 1.0 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 1 1 において、試料番号 S 1 3 ~ S 1 6 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られた基材である。

表 1 1 に示したように、試料番号 S 1 3 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 4 0 と低い値を示した。試料番号 S 1 6 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 2 4 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 0 μ m と大きく、また結晶粒 R c も 8 0 ~ 2 0 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 1 4 および S 1 5 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 0 0 ~ 8 5 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。

この結果から、試料番号 S 1 4 および S 1 5 は、先に示した表 8 における試料番号 S 2、S 3 の基材と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 1 7 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素を含有しており、図 1 7 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成していることも容

易に推測できる。

次に、混合ガスとして、99.3%の窒素に、7000 ppm (0.3%) のエチルアルコールガスを添加した混合ガスを選択した場合の測定結果を表12に示す。

表 1 2

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R _a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R _c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|---|--|------|
| S 17 | 650 | 330 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 18 | 730 | 780 | 0.25 | 30~55 | 合格 |
| S 19 | 780 | 830 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 20 | 830 | 1200 | 1.0 | 80~180 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 1 2 において、試料番号 S 1 7 ~ S 2 0 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られた基材である。

表 1 2 に示したように、試料番号 S 1 7 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R_a および結晶粒の大きさ R_c については、ともに未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1. 0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H_v が 3 3 0 と低い値を示した。

試料番号 S 2 0 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1. 0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H_v が 1 2 0 0 と高いものの、平均表面粗さ R_a が 1. 0 μm と大きく、また結晶粒 R_c も 8 0 ~ 1 8 0 μm に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 1 8 および S 1 9 は、表面から 1. 0 μm の深さにおけるビッカース硬さ H_v が 7 8 0 ~ 8 3 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R_a が 0. 2 5 ~ 0. 3 μm 、結晶粒の大きさ R_c が 3 0 ~ 5 5 μm で、未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。

この結果から、試料番号 S 1 8 および S 1 9 は、先に示した表 8 における試料番号 S 2、S 3 の基材と同様、表面から 1. 0 μm までの深さに 0. 6 ~ 8. 0 重量%の窒素、および 1. 0 ~ 1 4. 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 1 7 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。さらに、表面から 2 0 μm までの深さに 0. 5 ~ 1 4. 0 重量%の酸素を含有しており、図 1 7 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成していることも容

易に推測できる。

上述した実施形態では、加熱工程を高真空排気した後、真空雰囲気中で加熱し焼鈍処理を実施したが、真空雰囲気に限らず、この加熱工程を基材が反応しないヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で実施してもよい。ただし、この場合にも真空槽内は減圧状態とすることが好ましい。

また、上述した実施形態では、冷却工程を真空排気しながら実施したが、真空雰囲気に限らず、この冷却工程をチタン製基材が反応しないヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で実施してもよい。ただし、この場合にも真空槽内は減圧状態とすることが好ましい。

（内部硬化層を形成するための第2の実施の形態）

次に、内部硬化層を形成するための第2の実施形態について説明する。

第2の実施形態における各工程の目的および基本的作用は、先に説明した、内部硬化層を形成するための第1の実施形態と同じである。第2の実施形態は、先の第1の実施形態と、大気圧の下において加熱工程および硬化処理工程を実施する点で異なっている。また、大気圧の下で加熱工程を実施する際、基材が活性な金属（チタンまたはチタン合金）であることから、同部材が窒素および酸素成分以外の不純物成分と反応することを防止するために真空槽内に不活性ガスを導入している点でも異なっている。

この第2の実施形態においても、加熱工程は、真空槽内を真空排

気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整した雰囲気の下で行なうことが好ましいが、真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なってもよい。加熱工程をこのような雰囲気下で行なうことにより、チタン製基材が窒素および酸素成分（硬化処理工程で導入）以外の不純物と反応することを防止することができる。

加熱工程の後の硬化処理工程は、真空槽内を高真空排気して不活性ガスを除去し、続いて微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを真空槽内に導入するとともに同真空槽内を大気圧に調整し、かつ該真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、チタン製基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる。

この硬化処理工程において用いられる混合ガスに含有される微量の酸素成分としては、酸素を含有する各種のガスを利用できる。たとえば、酸素ガス、水素ガス、水蒸気、エチルアルコールやメチルアルコール等のアルコールガスなどが上記酸素成分として挙げられる。さらに、水蒸気とともに二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有させてもよい。

硬化処理工程の後、基材を常温まで冷却する冷却工程は、第1の実施形態と同様、硬化処理工程と同一のガス雰囲気下で実施しないようにすることが好ましい。すなわち冷却工程は、真空槽内を高真空排気して微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて、真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整し、常温まで冷却することが好ましい。なお、冷却工程は、真空雰囲気の下で実施してもよい。

以下、本実施形態における表面処理方法の具体的な処理条件について述べる。

まず、第1の実施形態と同様に、基材（被処理部材）として、JIS規格で定義されたチタン第2種材を熱間鍛造、冷間鍛造、あるいは両者の組み合わせによって、所望の形状に加工した基材を製作した。

次いで、前記基材100をバフ研磨で研磨して、基材の表面を鏡面に仕上げた。

次に、図18に示す表面処理装置を用いて、前記チタン製基材100の表面硬化処理を行なった。

まず、真空槽1の内部をガス排気管5を通して真空ポンプ7により真空吸引し、残留ガス雰囲気の影響が排除される 1×10^{-2} Torr以下の圧力まで真空排気した後、電磁弁8を閉じる。続いて、ガス導入弁6を開き、ガス導入管4を通して真空槽1内へアルゴンガス（不活性ガス）を導入するとともに、大気開放管9のベント弁10を開いて真空槽1内の圧力を大気圧に調整する。この雰囲気の下で、ヒータ3により基材100を650～830℃まで30分間加熱し焼鈍処理する（加熱工程）。

次いで、大気開放管9のベント弁10およびガス導入管4のガス導入弁6を閉塞するとともに、ガス排気管5の電磁弁8を開いて真空ポンプ7による真空排気を実行する。真空排気は、真空槽1内が 1×10^{-2} Torr以下の圧力になるまで続ける。

その後、ガス排気管5の電磁弁8を閉塞するとともに、ガス導入管4のガス導入弁6を開き、真空槽1内へ99.7%の窒素に30

00ppm (0.3%) の水蒸気を添加した混合ガスを導入する。このとき、大気開放管 9 のベント弁 10 を開き、真空槽 1 内の圧力を大気圧に調整する。そして、焼鈍処理したときの温度 (650 ~ 830℃) をほぼ保ちながら 5 時間加熱する (硬化処理工程)。この硬化処理工程により、チタン製基材 100 の表面に窒素 104 および酸素 105 を吸着、拡散させるとともに、同部材 100 の表面から内部へ窒素 104 および酸素 105 を固溶させることにより、第 1 の硬化層 102 と第 2 の硬化層 103 とからなる内部硬化層 101 が形成される (図 17 参照)。

硬化処理工程を終了した後、大気開放管 9 のベント弁 10 およびガス導入管 4 のガス導入弁 6 を閉じるとともに、ガス排気管 5 の電磁弁 8 を開いて、真空ポンプ 7 により真空槽 1 内を 1×10^{-2} Torr 以下の圧力まで真空排気して、上記混合ガスを除去する。続いて、ガス排気管 5 の電磁弁 8 を閉じるとともに、ガス導入管 4 のガス導入弁 6 を開き、アルゴンガスを導入する。同時に大気開放管 9 のベント弁 10 を開き、真空槽 1 内の圧力を大気圧に調整する。この雰囲気中で基材を常温まで冷却した (冷却工程)。

この第 2 の実施形態では、基材 (被処理部材) として、JIS 規格で定義されたチタン第 2 種材からなる鏡面外観を有するものを使用した。加熱工程および硬化処理工程は、650 ~ 830℃ の温度範囲で処理温度を種々変化させて実行した。その後、硬さ、表面粗れ、表面組織における結晶粒の大きさを、それぞれ測定評価した。

硬さは、ビッカース硬度計 (100g 荷重) により測定し、表面から 1.0 μ m の深さでのビッカース硬度 H_v が 750 以上のも 1

のを合格とした。

表面粗れは、表面粗さ計を使用して平均表面粗さ R_a を測定し、
0.4 μm 以下を合格とした。

結晶粒 R_c の大きさは、表面の結晶組織を電子顕微鏡により測定
し、20～65 μm の範囲内にあるものを合格とした。

これらの測定結果を表 13 に示す。

表 1 3

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------|
| S 21 | 650 | 360 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 22 | 730 | 840 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 23 | 780 | 1050 | 0.35 | 30~60 | 合格 |
| S 24 | 830 | 1410 | 1.3 | 80~250 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 1 3 において、試料番号 S 2 1 ~ S 2 4 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られた基材である。

表 1 3 に示したように、試料番号 S 2 1 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 6 0 と低い値を示した。試料番号 S 2 4 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 4 1 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 3 μ m と大きく、また結晶粒 R c も 8 0 ~ 2 5 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 2 2 および S 2 3 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 8 4 0 ~ 1 0 5 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 5 μ m 、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。この結果から、試料番号 S 2 2 および S 2 3 は、先に示した表 8 における試料番号 S 2 、 S 3 の基材と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 1 7 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。

さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素を含有しており、図 1 7 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成

していることも容易に推測できる。かくして、内部硬化層を備えるチタン製基材を得る。試料番号 S 2 2、S 2 3 の基材は、表面硬化処理前の基材と同等の鏡面品質を保持していた。また、硬化処理工程において、真空槽 1 内に導入する不活性ガスとして、ヘリウムガスを選択しても、同等の結果が得られた。なお、加熱工程および硬化処理工程は、第 2 の実施形態と同じく 6 5 0 ~ 8 3 0 °C の温度範囲で処理温度を種々変化させて実行し、その後、硬さ、表面粗れ、表面組織における結晶粒の大きさを、それぞれ測定評価した。以下に不活性ガスとしてヘリウムガスを選択した場合の測定結果を表 1 4 に示す。

表 1 4

| 番号 | 処理温度 (°C) | 表面から1.0 μ m の深さでの硬さ (Hv) | 処理後の 平均表面 粗さ R a (μ m) | 処理後の 結晶粒の 大きさ R c (μ m) | 評価結果 |
|------|--------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------|
| S 25 | 650 | 330 | 0.2 | 20~50 | 不合格 |
| S 26 | 730 | 780 | 0.25 | 30~60 | 合格 |
| S 27 | 780 | 840 | 0.3 | 30~60 | 合格 |
| S 28 | 830 | 1220 | 1.0 | 80~200 | 不合格 |
| S c | 未処理 | 180 | 0.2 | 20~50 | — |

表 1 4 において、試料番号 S 2 5 ~ S 2 8 は、加熱工程および硬化処理工程における処理温度を変えて得られた基材である。

表 1 4 に示したように、試料番号 S 2 5 (処理温度 6 5 0 °C) は、表面処理後の平均表面粗さ R a および結晶粒の大きさ R c については、ともに未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。しかしながら、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 3 3 0 と低い値を示した。試料番号 S 2 8 (処理温度 8 3 0 °C) は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 1 2 2 0 と高いものの、平均表面粗さ R a が 1 . 0 μ m と大きく、また結晶粒 R c も 8 0 ~ 2 0 0 μ m に粗大化しており、表面粗れが顕著に認められた。基材を装飾品に用いるには、かかる表面粗れの程度は許容範囲を逸脱している。

これらに対し、試料番号 S 2 6 および S 2 7 は、表面から 1 . 0 μ m の深さにおけるビッカース硬さ H v が 7 8 0 ~ 8 4 0 と十分に高い値を示し、かつ平均表面粗さ R a が 0 . 2 5 ~ 0 . 3 μ m、結晶粒の大きさ R c が 3 0 ~ 6 0 μ m で、未処理の純チタン製基材 (試料番号 S c) と同等な良好の外観品質を保持していた。この結果から、試料番号 S 2 6 および S 2 7 は、先に示した表 8 における試料番号 S 2、S 3 の基材と同様、表面から 1 . 0 μ m までの深さに 0 . 6 ~ 8 . 0 重量%の窒素、および 1 . 0 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素をそれぞれ含有しており、図 1 7 に示した第 1 の硬化層 1 0 2 を形成していることが容易に推測できる。

さらに、表面から 2 0 μ m までの深さに 0 . 5 ~ 1 4 . 0 重量%の酸素を含有しており、図 1 7 に示した第 2 の硬化層 1 0 3 を形成

していることも容易に推測できる。

なお、本実施形態では加熱工程を大気圧のアルゴン雰囲気、または大気圧のヘリウム雰囲気を実施したが、これらの雰囲気に限らず、この加熱工程を真空雰囲気でもよい。

また、本実施形態では冷却工程を大気圧のアルゴン雰囲気、または大気圧のヘリウム雰囲気を実施したが、これらの雰囲気に限らず、この冷却工程を真空雰囲気でもよい。

なお本発明は、上述した各実施形態に限定されるものではない。上記各実施形態では、ヒータ 3 を用いてチタン製基材を加熱し、窒素および酸素を固溶させていたが、その他にも例えば、プラズマを利用してチタン製基材へ窒素および酸素を固溶させてもよい。

また、硬化処理工程において真空槽 1 内に導入する微量の酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスとしては、上記各実施の形態で使したものに限定されず、たとえば、窒素ガスに一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などの酸素成分を含むガスを添加したものであってもよい。さらに加えて、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガスや、水素成分、ホウ素成分、炭素成分を含むガスを微量添加してもよい。

また、各実施形態において、加熱工程の処理時間は 30 分間に設定したが、これに限定されるものではなく、たとえば 30 分～2 時間の範囲で任意に設定することができる。

さらに、各実施形態において、硬化処理工程の処理時間は 5 時間に設定したが、これに限定されるものではなく必要に応じて任意に設定することができる。ただし、硬化処理工程の処理時間が 1 時間

に満たないと、窒素および酸素のチタン製基材への拡散固溶が充分に進行せず、必要な硬度を得られないおそれがある。一方、硬化処理工程の処理時間が10時間を超えると、チタン製基材に表面粗れを生じるおそれがある。したがって、硬化処理工程の処理時間は、1～10時間の範囲内に設定することが好ましい。

実施例

(実施例1)

上記のようにして、内部硬化層が形成されたチタン製基材の上に、金色色調の硬質装飾被膜を被覆する。この説明には図21が参照される。

図に示す通り、基材100であるカメラボディの表面に形成された内部硬化層101の上に、乾式メッキ法の1つであるイオンプレティング法によって、金色の硬質装飾被膜として窒化チタンから成るTiN被膜23が被覆される。

このTiN被膜23の形成方法を説明する。

まず、内部硬化層101が形成されたカメラボディをイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。イオンプレティング装置は、一般に使用されているものでかまわないので、その説明は図面を含めて省略する。

次いで、装置内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した後、不活性ガスとしてアルゴンガスを 3.0×10^{-3} Torrまで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にカメラボディ1に-50Vの電位を印加して、10分間ボンバードクリーニング

グを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを $2.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ まで導入した。

そして、装置内部の備えられた電子銃でプラズマを発生させた後、チタンを10分間蒸発させて、カメラボディの内部硬化層101の上にTiN被膜23を $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

このようにして得られたカメラボディは、TiN被膜23が金と同じような光学的特性を備えるが故に、均一な金色色調を呈した。これにより、カメラボディの装飾的な価値をさらに高めることができた。

また、このTiN被膜23を被覆したカメラボディの表面硬度(Hv)は、100g荷重で800に達した。TiN被膜23を被覆したカメラボディは、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えていた。その上、被膜表面に強い力が加わっても、基材表面に凹凸ができにくくなると共に、被膜の剥がれも無くなった。

このように、内部硬化層101より硬質なTiN被膜23を被覆することにより、表面硬化処理を施したカメラボディが、さらに傷付きにくくなった。

なお、乾式メッキ法としては、上記したイオンプレティング法に限らず、スパッタリング法や真空蒸着法などの公知の手段を用いることができる。

また、乾式メッキ法で被覆される金色の硬質装飾被膜として、周期律表の4a、5a、6a族元素(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W)の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物、窒

炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素を M で表わし、M の窒化物を MN_x で表わしたとき、窒化度を示す x の値が 1 より小さくなるに従って、前記 M の窒化物 MN_x の被膜の色調は金色から淡黄色に近づく。また、窒化度を示す x の値が 1 より大きくなるに従って、被膜の金色は、赤味を帯びてくる。また、窒化度を示す x の値が、0.9 ~ 1.1 の範囲であれば、金、あるいは金合金の色調に近い金色を窒化物 MN_x の被膜を形成することができる。特に、窒化度を示す x の値が、 $x = 1$ のとき、M の窒化物 MN_x の被膜は、十分な硬度を備える硬質装飾被膜であると同時に、金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を呈する。

周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素 M の炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物についても、それらの炭化度、酸化度、窒化度を所定の範囲に制御することにより、それらの被膜に金、あるいは金合金の色調に最も近い金色の色調を付与することができる。特に、TiN 被膜と ZrN 被膜は、十分な硬度を備える硬質装飾被膜であると同時に、金、あるいは金合金の色調に最も近い金色を呈するので好ましい。

また、M の窒化物 MN_x の膜厚が薄いと、被膜に有効な耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を得ることができない。逆に、被膜の膜厚が厚いと、被膜形成にかかる時間が長くなって、被膜のコストが高くなる。よって、M の窒化物 MN_x の被膜の膜厚は、好ましくは 0.1 ~ 1.0 μm の範囲、さらに好ましくは 0.2 ~ 5 μm の範囲に制御される。

(実施例 2)

実施例 1 と同じ方法によって内部硬化層が形成された、チタン製基材 100 である携帯電話のボディの上に、実施例 1 とは異なる色調の硬質装飾被膜を形成する。この説明には図 22 が参照される。

図に示すように、携帯電話のボディの表面に形成された内部硬化層 101 の上に、乾式メッキ法によって、白色色調の硬質装飾被膜として炭化チタンから成る TiC 被膜 24 が形成される。乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティーン法を用いて、エチレンガス雰囲気中でチタンを蒸発させ、携帯電話ボディの表面を TiC 被膜 24 で被覆した。その他の被覆条件は、実施例 1 に準じた。

このようにして得られた携帯電話ボディは、TiC 被膜 24 の被覆により、均一な白色色調を呈した。これにより、携帯電話ボディの装飾的な価値をさらに高めることができた。また、TiC 被膜 24 を被覆した携帯電話ボディの表面硬度 (Hv) は、100 g 荷重で 800 に達した。TiC 被膜 24 を被覆した携帯電話ボディは、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えていた。

このように、内部硬化層 101 より硬質な被膜 24 を被覆することにより、表面硬化処理を施した携帯電話ボディが、さらに傷付きにくくなった。

(実施例 3)

実施例 1 と同じ方法によって内部硬化層が形成されたチタン製基材 100 である携帯ラジオのボディの上に、黒色色調の硬質装飾被膜として硬質カーボン被膜を形成する。硬質カーボン被膜は、ダイヤモンドに似た優れた特性を備えていることから、ダイヤモンド・

ライク・カーボン（DLC）として、広く知られている。この説明には図23が参照される。

図に示すように、携帯ラジオのボディの表面に形成された内部硬化層101の上に、乾式メッキ法によって黒色の硬質カーボン被膜25が形成される。

この硬質カーボン被膜25の形成方法は、たとえば以下の通りである。

まず、内部硬化層101が形成された携帯ラジオボディをイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、真空装置内に配置した。そして、高周波プラズマCVD法を用いて、以下の条件に従って、内部硬化層101の上に硬質カーボン被膜（炭素硬質装飾被膜）25を2 μ mの膜厚で形成した。

〔硬質カーボン被膜の形成条件〕

ガス種 ：メタンガス

成膜圧力 ：0.1 Torr

高周波電力：300ワット

成膜速度 ：毎分0.1 μ m

上記のようにして、硬質カーボン被膜25が内部硬化層101の上に密着良く形成された。

このようにして得られた携帯ラジオボディは、硬質カーボン被膜25により被覆されたため均一な黒色色調を呈した。これにより、携帯ラジオボディの装飾的な価値をさらに高めることができた。

また、この硬質カーボン被膜25で被覆された携帯ラジオボディの表面硬度（Hv）は、3000から5000に達した。このよう

に、内部硬化層 101 より硬質な被膜 25 で被覆することにより、表面硬化処理を施した携帯ラジオのボディが、さらに傷付きにくくなった。

硬質カーボン被膜 25 の膜厚は、好ましくは 0.1 ~ 3.0 μm の範囲、さらに好ましくは 0.5 ~ 2.5 μm の範囲に制御される。

また、硬質カーボン被膜 25 を形成するには、RFP-CVD 法の他に、DC プラズマ CVD 法や ECR 法などの様々気相成膜法を用いることができる。また、イオンビーム法、スパッタリング法、あるいはイオンプレティング法などの物理蒸着法を採用してもよい。

また、図 24 に示すように、内部硬化層 101 と硬質カーボン被膜 25 との間に中間層被膜 26 を形成すると、硬質カーボン被膜 25 が基材 1 の表面にさらに強く密着するので好ましい。

この中間層 26 の形成方法は、たとえば以下の通りである。

乾式メッキ法、たとえばスパッタリング法により、チタンを主体とした下層である Ti 被膜 26a を内部硬化層 101 の上に 0.1 μm 形成した。さらに、スパッタリング法により、シリコンを主体とした上層である Si 被膜 26b を Ti 被膜 26a の上に 0.3 μm 形成した。

その後、たとえば、高周波プラズマ CVD 法を用いて、前述の条件に従って、硬質カーボン被膜 25 を Si 被膜 26b の上に 2 μm 形成すればよい。

上記の Ti 被膜 26a は、クロム (Cr) 被膜に代えることができる。また、上記の Si 被膜 26b は、ゲルマニウム (Ge) 被膜

に代えることができる。

さらに、シリコンを主体とした上層である S i 被膜 2 6 b に代えて、タングステン、炭化タングステン、炭化珪素、および炭化チタンのうちのいずれかを主体とする上層を採用することができる。

中間層としては、このような積層被膜の他にも、I V a 族、あるいは V a 族金属の炭化物の単層を形成してもよい。特に、過剰な炭素を含有する炭化チタンの被膜は、炭素硬質装飾被膜との密着強度が高いので好ましい。

(実施例 4)

実施例 1 と同じ方法によって内部硬化層が形成されたチタン製基材 1 0 0 であるビデオカメラのボディの表面の一部を、金色色調の硬質装飾被膜で被覆する。この説明には図 2 5 から図 2 7 が参照される。

図 2 6 に示す通り、ビデオカメラのボディの表面の一部に、乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティング法によって、金色色調の硬質装飾被膜として窒化チタンから成る T i N 被膜 2 7 が形成される。

以下、この金色の T i N 被膜 2 7 の部分的形成方法について説明する。

まず、図 2 5 に示すように、内部硬化層 1 0 1 が形成されたビデオカメラのボディそれぞれの表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷して、マスキング層 2 8 を形成した。

次に、マスキング層 2 8 を形成したビデオカメラのボディをイソ

プロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。

なお、イオンプレティング装置は、一般に使用されているものでかまわないので、その説明は図面を含めて省略する。

次いで、装置内を 1.0×10^{-5} Torrまで排気した後、不活性ガスであるアルゴンガスを 3.0×10^{-3} Torrまで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にビデオカメラのボディそれぞれに -50 Vの電位を印加して、10分間ボンバードクリーニングを行なった。

次に、アルゴンガスの導入を止めた後、装置内に窒素ガスを 2.0×10^{-3} Torrまで導入した。そして、装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを10分間蒸発させた。上記のようにすることによって、図26に示すように、ビデオカメラのボディそれぞれの硬化層101の表面にTiN被膜27、およびマスキング層28の表面にTiN被膜27aを共に $0.5 \mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

次に、エチルメチルケトン（EMK）、あるいはエチルメチルケトン（EMK）に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液によりマスキング層28を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層28およびその上に積層されたTiN被膜27aを剥離した。

この剥離によって、図27に示すように、TiN被膜27が被覆された金色色調を呈する部分と、TiN被膜が被覆されていないチタンあるいはチタン合金鋼の銀白色を呈する部分とを有するビデオ

カメラボディを得た。これにより、ビデオカメラボディの装飾的価値をさらに高めることができた。

なお、マスキング手段としては、本実施例で説明したような化学的マスキング層を設ける他に、機械的なマスキング手段を用いてもよい。すなわち、窒化チタン被膜を形成する前に、予めビデオカメラのボディの任意の部分に金属製のキャップを被せておき、窒化チタン被膜を形成した後、かかるキャップを取除けばよい。すると、キャップが被せられていたビデオカメラのボディの部分は窒化チタン被膜で被覆されず、キャップが被せられなかったビデオカメラのボディの部分は窒化チタン被膜で被覆される。

また、本実施例では、ビデオカメラのボディの表面に部分的に被覆される硬質装飾被膜として窒化チタン被膜を用いた例で説明した。しかしながら、実施例 1 で説明したように、乾式メッキ法で被覆される金色の硬質装飾被膜として、周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる被膜を採用できる。

特に、実施例 2 で用いた炭化チタン被膜を、ビデオカメラのボディの表面に部分的に被覆してもよい。このような被覆を行なうと、炭化チタン被膜で被覆された白色色調を呈する部分と、炭化チタン被膜で被覆されていないチタンあるいはチタン合金の銀白色を呈する部分とを有するビデオカメラのボディを得る。

あるいは、実施例 3 で用いた硬質カーボン被膜を、部分的に被覆される硬質装飾被膜として採用してもよい。この場合、硬質カーボン被膜で被覆された黒色色調を呈する部分と、硬質カーボン被膜で

被覆されていないチタンあるいはチタン合金の銀白色を呈する部分とを有するビデオカメラのボディを得る。

(実施例 5)

実施例 1 と同じ方法によって内部硬化層が形成された、チタンあるいはチタン合金鋼からなる基材 100 であるライターのボディの表面に、金色色調の硬質装飾被膜を形成する。さらに、金色の硬質装飾被膜の上に金合金被膜被膜を形成する。この説明には図 28 が参照される。

図に示す通り、内部硬化層 101 が形成されたライターボディの表面に、乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティング法によって、金色の硬質装飾被膜である窒化チタンから成る TiN 被膜 29 を形成する。次いで、TiN 被膜 29 の上に、金合金被膜としての金-チタン合金被膜 30 を形成する。

以下、本実施例における TiN 被膜 29 と金-チタン合金被膜 30 の形成方法を説明する。

まず、内部硬化層 101 が形成されたライターボディをイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。イオンプレティング装置は、一般に使用されているものでかまわないので、その説明は図面を含めて省略する。

次いで、装置内を 1.0×10^{-5} Torr まで排気した後、不活性ガスであるアルゴンガスを 3.0×10^{-3} Torr まで導入した。

次に、装置内部に備えられた熱電子フィラメントとプラズマ電極を駆動させて、アルゴンのプラズマを形成した。同時にライターボディに -50 V の電位を印加して、10 分間ボンバードクリーニング

グを行なった。

そして、装置内部の備えられたプラズマ銃でプラズマを発生させた後、チタンを10分間蒸発させて、ライターボディの表面全体にTiN被膜29を0.5 μ mの膜厚で形成した。

次いで、チタンの蒸発と窒素ガスの導入を止め、装置内を 1.0×10^{-6} Torrまで排気した。

次いで、装置内にアルゴンガスを 1.0×10^{-3} Torrまで導入してプラズマを発生させた後、金50原子%とチタン50原子%とからなる金-チタン混合物を蒸発させ、金-チタン合金被膜30を形成した。そして、金-チタン合金被膜30の厚みが0.3 μ mになったところで金-チタン混合物の蒸発を止めた。

このようにして得られライターボディは、均一な金色色調を呈した。これにより、ライターボディの装飾的な価値を高めることができた。また、最外層被膜に金-チタン合金被膜30を被覆したことにより、TiN被膜29よりさらに暖かみのある金色色調を呈するライターボディを得た。これにより、ライターボディの美観をさらに高めることができた。

一般的に金合金被膜自体は、10 μ mを超える厚い膜厚でなければ、有効な耐摩耗性、耐食性あるいは耐擦傷性を得ることができない。金は、非常に高価な金属である。したがって、かかる金合金被膜を厚く形成することは、被膜のコストを大幅に高くしてしまうことになる。しかしながら、本実施例においては、金合金被膜からなる最外層被膜の下に、硬質なTiN被膜を設けた。TiN被膜が、優れた耐摩耗性、耐食性、耐擦傷性を備えているため、金合金被膜

からなる最外層被膜は薄くてもよい。これにより、高価な金の使用量が減るため、被膜のコストを安価にすることができるという利点がある。

また、薄く形成された金合金被膜からなる最外層被膜が部分的に摩耗して、その下のTiN被膜が露出する可能性があるが、いかなる局所的な最外層被膜の摩耗も決して目立つことはない。なぜならば、TiN被膜は、金と同じような光学的特性を備え、金色色調を有するからである。金色色調の金合金被膜からなる最外層被膜が摩耗した部分の下から、同じ金色色調のTiN被膜が現れる。したがって、金合金被膜からなる最外層被膜を薄くしても、その摩耗が視認されないので、美観と装飾的価値を維持することができる。

また、本実例では、硬質装飾被膜として窒化チタン被膜を用いたが、この他に乾式メッキ法で形成される金色の硬質装飾被膜として、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる被膜を採用することができる。

また、金合金被膜として、上記した金-チタン合金被膜以外にも、Al、Si、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、IrおよびPtから選ばれた少なくとも1つと金との合金からなる被膜を形成させることができる。

しかしながら、上記の組み合わせから選ばれるいくつかの金合金被膜で被覆したライターボディが皮膚に接触すると、汗などの電解溶液により金属イオンが溶出する。すると、ライターボディが接触する皮膚に金属アレルギーを引き起こす可能性がある。特に、溶出

されるニッケルイオンは、金属アレルギーの症例が最も多い金属イオンとして知られている。逆に、鉄は、金属アレルギーの症例が極めて少ない金属である。チタンに関する金属アレルギーの症例は、未だ報告されていない。したがって、金属アレルギーを考慮するならば、最外層被膜に用いる金合金被膜としては、金－鉄合金被膜あるいは金－チタン合金被膜が好ましい。

(実施例 6)

さらに、実施例 4 に記載した、基材の表面に部分的に被覆された金色色調の硬質装飾被膜の上のみに、実施例 5 に記載した金合金被膜を被覆してもよい。この例を図 29 と図 30 に示す。

以下、金色色調の硬質装飾被膜として窒化チタンから成る TiN 被膜 31、および金合金被膜として金－チタン合金被膜 32 を部分的に形成する方法について簡単に説明する。

内部硬化層 101 が形成されたチタン製基材 100 であるパソコンの本体ボディの表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷して、マスキング層 33 を形成した。

次に、マスキング層 33 を形成したパソコン本体ボディをイソプロピルアルコール等の有機溶剤で洗浄し、イオンプレティング装置内に配置した。

次に、乾式メッキ法の 1 つであるイオンプレティング法を用いて、パソコン本体ボディの内部硬化層 101 の表面、およびマスキング層 33 の表面に、TiN 被膜 31、31a を $0.5\mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

次いで、TiN被膜31、31aの上に、金-チタン合金被膜32、32aを0.3 μ mの膜厚で形成した。

次に、エチルメチルケトン（EMK）、あるいはエチルメチルケトン（EMK）に蟻酸および過酸化水素を添加した剥離溶液に浸漬してマスキング層33を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層33およびその上に積層されたTiN被膜31a、および金-チタン合金被膜32aを剥離した。

この剥離によって、TiN被膜31と金-チタン合金被膜32で被覆された金色色調を呈する部分と、それらの被膜で被覆されていないチタンあるいはチタン合金鋼銀白色を呈する部分とを有するパソコン本体ボディを得た。

本実施例においても、実施例5に記載したように、窒化チタン被膜以外の様々な硬質装飾被膜を採用することができる。また、金-チタン合金被膜以外にも、様々な金合金被膜を採用することができる。

（実施例7）

実施例1と同じ方法によって内部硬化層が形成された基材の表面に、第1の硬質装飾被膜を形成する。さらに、第1の硬質装飾被膜の表面の一部に、第1の硬質装飾被膜とは異なる色調の第2の硬質装飾被膜を形成する。この説明には図31から図33が参照される。

図31に示すように、実施例1と同じ方法によって、内部硬化層101が形成された基材100である腕時計のケースの表面に、第1の硬質装飾被膜である金色色調の窒化チタンから成るTiN被膜

23を形成した。TiN被膜23の表面の所望の部分に、エポキシ系樹脂から成る有機マスク剤、あるいはマスキングインクを印刷するなどして、マスキング層33を形成した。

次いで、図32に示すように、実施例2と同じ方法によって、TiN被膜23の表面に、第2の硬質装飾被膜である白色色調の炭化チタンから成るTiC被膜34を、マスキング層33の表面に同じくTiC被膜34aを形成した。

次いで、基材100を剥離溶液に浸漬してマスキング層33を膨潤させ、リフトオフ法により、マスキング層33およびその上に積層されたTiC被膜34aを剥離した。

この剥離によって、図33に示すように、金色のTiN被膜23の表面の一部分に、白色のTiC被膜34が積層された。このようにして、TiN被膜23で被覆された金色色調を呈する部分と、TiC被膜34で被覆された白色を呈する部分とを有する腕時計のケースを得た。

これにより、腕時計のケースの装飾的価値をさらに高めることができた。また、内部硬化層101より硬質なTiN被膜23とTiC34で被覆することにより、表面硬化処理を施した腕時計のケースが、さらに傷付きにくくなった。

本実施例における硬質装飾被膜として、実施例5に記載したように、窒化チタンや炭化チタン被膜以外の様々な硬質装飾被膜を採用できる。あるいは、第1の硬質装飾被膜と第2の硬質装飾被膜のいずれかを、実施例3に記載した炭素硬質装飾被膜とすることができる。また、それらの被膜の種類に合わせて、マスキング層13と剥

離溶液の種類は適宜選択できる。

また、周期律表の 4 a、5 a、6 a 族元素を M で表わし、M の窒化物を MN_x で表わしたとき、第 1 の硬質装飾被膜と第 2 の硬質装飾被膜を共に MN_x 被膜とすることもできる。この場合、第 1 の硬質装飾被膜における窒化度を示す x の値と、第 2 の硬質装飾被膜における x の値が異なるように、これらの被膜を形成すれば、第 1 の硬質装飾被膜と第 2 の硬質装飾被膜の色調が異なるようにすることができる。炭化物、酸化物、窒炭化物、窒炭酸化物についても同様である。

(実施例 8)

実施例 1 と同じ方法によって内部硬化層が形成された基材の表面の一部分に、第 1 の硬質装飾被膜を形成する。さらに、基材の表面の他の一部分に、第 1 の硬質装飾被膜とは異なる色調の第 2 の硬質装飾被膜を形成する。この説明には図 3 4 から図 3 6 が参照される。

図 3 4 に示すように、実施例 4 と同じ方法によって、内部硬化層 1 0 1 が形成された基材 1 0 0 である腕時計のバンドの駒の表面の一部分を、第 1 の硬質装飾被膜である金色色調の窒化チタンから成る TiN 被膜 2 7 で被覆した。 TiN 被膜 2 7 の表面、およびそれと連続する駒の表面の所望の一部分に、マスキング層 3 5 を形成した。

次いで、図 3 5 に示すように、実施例 2 と同じ方法によって、 TiN 被膜 2 7、マスキング層 3 5、および残された駒の表面に、第 2 の硬質装飾被膜である白色色調の炭化チタンから成る TiC 被膜 3 6 を形成した。

次いで、基材 100 を剥離溶液に浸漬してマス킹層 35 を膨潤させ、リフトオフ法により、マス킹層 35 およびその上に積層された T i C 被膜 36 を剥離した。

この剥離によって、図 36 に示すように、T i N 被膜 27 で被覆された金色色調を呈する部分と、T i C 被膜 36 で被覆された白色を呈する部分と、駒 1 の表面が露出した部分とを有する 3 色のバンドの駒を得た。これにより、バンドの装飾的価値をさらに高めることができた。

第 1 の硬質装飾被膜と第 2 の硬質装飾被膜の選択肢、あるいは剥離溶液やマス킹層の選択肢は、実施例 7 の記載に準ずる。また、第 1 の硬質装飾被膜と第 2 の硬質装飾被膜のいずれか、あるいは双方の上に、実施例 5 に記載した金合金被膜被膜を形成してもよい。

なお、上記の実施例 2 および 4 から 8 では、乾式メッキ法としてイオンプレティーン法を用いたが、スパッタリング法や真空蒸着法などの公知の被膜形成手段を用いることができる。

また、実施例 2 から 8 で得られた硬質装飾被膜を有する基材も、実施例 1 で得られた硬質装飾被膜を有する基材と同様に、被膜表面に強い力が加わっても、基材表面に凹凸ができにくくなると共に、被膜の剥がれも無くなった。

カトラリー

次に、本発明に係るカトラリーについて図面を用いて説明する。

図 37 および図 38 は、本発明の実施の形態に係わり、図 37 は、スプーンの正面より見た断面図、図 38 は図 37 のスプーンの平面

図である。

図 3 7 および図 3 8 において、符号 4 1 は、料理をすくって食べるスプーン的作用部（カトラリー本体部）である。前記作用部 4 1 は、チタン材のように比較的軽い金属部材よりなり表面から所望の深さに硬化層が形成されている。（硬化層は、窒素および酸素を拡散固溶させたものである。）符号 4 2 は、熱可塑性樹脂、たとえば三菱化学株式会社製のエラストマー樹脂「オレフィン系特殊共重合軟質樹脂」よりなる握持部である。前記握持部 4 2 は、握持本体部 4 2 a と握持端部 4 2 b とにより構成され、両者は接着部 4 5 により接着剤、溶着（超音波溶着等）等の手段で結合されている。前記握持部 4 2 は、その握持領域に中空部 4 3 を形成して浮き機能を持たせている。前記カトラリー本体であるスプーン的作用部 4 1 と握持本体部 4 2 a は、前記熱可塑性樹脂によりインサート成形されて結合部 4 4 で一体的に連結されてスプーン 5 0 を構成するものである。

上記の如くインサート成形後に、前記握持本体部 4 2 a と握持端部 4 2 b とは接着剤、溶着等の固着手段により一体にするものである。

上記したエラストマー樹脂は、低比重で製品の軽量化が可能で、耐熱性、柔軟性を有し、医療容器、食品用、日用雑貨部品等の分野に広く使用されている。したがって、スプーンの握持部として、軽くて持ち易く、グリップ部が滑らない等、多くの利点がある。

また、前記握持部 4 2 は、エラストマー樹脂に所望のカラー色を着色したり、マークや様々な装飾模様を樹脂成形時に施すことによ

り装飾性を高めることができ、スプーンを使用するのを楽しくするものである。

以上述べた構成により、その作用・効果について説明する。

本実施の形態において、浮上手段として握持部に中空部を設けることにより、スプーンを水の中に入れても握持部の部分が浮きの機能を有し、スプーンは水中に沈むことはない。また、握持部は、樹脂によりインサート成形され確実に一体化されている。さらに、全体的に軽量で持ち易く滑らないので、幼児や高齢者も使用し易い。またさらに、樹脂にカラー色やマーク、装飾模様等を付加することにより装飾性を増し、幼児や学校給食等で子供達がスプーンを使用する楽しさが倍加するものである。また、スプーンを安価に生産することが可能である。

前記握持部の浮上手段として握持部に中空部を形成したが、中空部に限るものではなく、水より比重の軽い部材、たとえば発泡体等を充填してもよいことは言うまでもない。

本実施の形態は、スプーンについて説明したが、カトラリーの作用部であるカトラリー本体部をフォークやナイフ等の他のカトラリーに代えることにより、その利用範囲をカトラリー全般に拡大することができる。

また、最適な実施の形態としてスプーン的作用部の材質をチタン材について説明したが、チタン材に限るものではなく他の金属部材、たとえば、チタン合金、S U S、銀、銀合金でもよい。また、上記実施の形態において、スプーン作用部のチタン材質内部に硬化層を設けたが、チタン材質表面にT i N、T i C等の硬質薄膜を設けて

もよい。また、チタン材質に硬化層を設けず、チタン材質のままとしてもよいことは言うまでもない。

また、本実施の形態のカトラリーは、洗浄槽の水中で浮上するので、水流によりカトラリーが流れて、たとえば第1洗浄槽（予備洗い）で下面より、超音波、空気による泡等で汚れを落とし、第1洗浄槽の他端でローラーを回転させ、このローラーにカトラリーを乗せて次の槽に移動させ、第2洗浄槽（仕上げ洗い）、乾燥槽のように、段階的に装置を設けることにより自動洗浄、自動乾燥のように衛生的で且つ人手を省くことも可能である。

発明の効果

本発明によれば、表面から深い領域に達する硬化層を得ることによって、長期間使用しても傷が付きにくく、表面を美しい鏡面に保つことができる優れた外観品質を有するチタンあるいはチタン合金製の食器類を得ることができる。特に本発明をナイフなどに応用した場合は、刃先が鈍らないので、切れ味が劣化することがない。

また、本発明によれば、長期における耐傷付き性および外観品質に優れるチタン製食器類が得られるだけでなく、TiN被膜で被覆された金色色調を呈する部分と、TiN被膜で被覆されていない銀白色を呈する部分とを有するツートーンのチタン製食器類を得ることが可能となり、チタン製食器類の美観を更に向上させ、装飾的価値を高めることができる。

さらに、本発明によれば、前記の優れた外観品質と耐傷付き性を有するチタン製食器類を得るための、生産性の高い表面処理方法を

提供することができる。

本発明によれば、被膜表面に強い力が加わっても装飾被膜に傷が入らないことはもとより、基材表面に凹凸ができないようにするとともに、被膜の剥がれを極力少なくすることのできる、硬質装飾被膜を有する基材、すなわち、耐傷付き性に優れ、しかも表面硬度の高い、硬質装飾被膜を有する基材およびその製造方法を提供することができる。また、長期間使用しても表面を美しく保つことができる優れた外観品質を有する硬質装飾被膜で被覆されたチタンまたはチタン合金製基材、およびその製造方法を提供することができる。

本発明に係るカトラリーは、水に浮くことが特徴であり、そのためカトラリー同士の接触も少なく、従って傷が付き難い。特に、学校給食調理場、企業の食堂、レストラン等のようにカトラリーを沢山使用するところでは洗浄の作業効率が向上する。

また、本発明に係るカトラリーは、軽量化されて扱い易く、握持部が樹脂からなるため滑り難く持ち易く、従って、特に幼児や高齢者に喜ばれ、さらに安価に生産することができる。

さらに、本発明に係るカトラリーは、握持部をカラー化したり、マークや装飾模様を施すことにより食器類（カトラリー）の装飾性を向上させることができ、使用する楽しさを増すことができる。

さらにまた、本発明に係るカトラリーは、洗浄槽の底に沈まないもので衛生的である。

また、本発明に係るカトラリーは、アウトドア等で水辺での使用時に不用意に水中に落としたりしても紛失するおそれがない、等の様々な効果がある。

請求の範囲

1. 表面から任意の深さで表面硬質層が形成された、チタンあるいはチタン合金製の食器類であって、

前記表面硬質層は、表面から任意の深さまでの領域に形成された窒素および酸素を固溶する第1の硬化層と、該第1の硬化層より深い任意の領域に形成された第2の硬化層とを含むことを特徴とする食器類。

2. 前記第1の硬化層が、0.6～8.0重量%の窒素と1.0～14.0重量%の酸素とを固溶しており、前記第2の硬化層が、0.5～14.0重量%の酸素を固溶していることを特徴とする請求項1に記載の食器類。

3. 前記第1の硬化層が、表面から所定の深さの領域に形成され、前記第2の硬化層が、前記第1の硬化層よりも深く、表面から所定の深さの領域に形成されていることを特徴とする請求項1に記載の食器類。

4. 真空槽内にチタンあるいはチタン合金製の食器類を配置して、加熱することにより焼鈍処理する加熱工程と、

前記加熱工程の後、酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で該真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンあるいはチタン合金製食器の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記硬化処理工程の後、前記チタンあるいはチタン合金製食器を

常温まで冷却する冷却工程と、

前記冷却工程の後、前記食器類を研磨する研磨工程とを含むことを特徴とする食器類の表面処理方法。

5. 前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なうことを特徴とする請求項4に記載の表面処理方法。

6. 前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態の下で行なうことを特徴とする請求項4に記載の表面処理方法。

7. 前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去するとともに、該真空雰囲気の下で行なうことを特徴とする請求項4に記載の表面処理方法。

8. 前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて前記真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態の下で行なうことを特徴とする請求項4に記載の表面処理方法。

9. 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中に酸素ガスを含有している混合ガスであることを特徴とする請求項8に記載の表面処理方法。

10. 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中に水素ガスを含有している混合ガスであることを特徴とする請求項9に記載の表面処理方法。

11. 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中に水蒸気を含有している混合ガスであることを特徴とする請求項4に記載の表面処理方法。

1 2 . 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中に二酸化炭素ガスまたは一酸化炭素ガスを含有している混合ガスであることを特徴とする請求項 1 1 に記載の表面処理方法。

1 3 . 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中にアルコールガスを含有している混合ガスであることを特徴とする請求項 4 に記載の表面処理方法。

1 4 . 真空槽内にチタンあるいはチタン合金製の食器類を配置して、前記真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入した減圧状態で加熱することにより焼鈍処理する加熱工程と、

前記加熱工程の後、前記真空槽内を真空排気して前記不活性ガスを除去し、続いて酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入するとともに同真空槽内を大気圧に調整し、かつ該真空槽内を 7 0 0 ~ 8 0 0 ℃ の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンあるいはチタン合金製食器類の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記硬化処理工程の後、前記チタンあるいはチタン合金製食器類を常温まで冷却する冷却工程と、

前記冷却工程の後、前記食器類を研磨する研磨工程とを含むことを特徴とする食器類の表面処理方法。

1 5 . 前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した減圧状態の下で行なうことを特徴とする請求項 1 4 に記載の表面処理方法。

1 6 . 前記加熱工程は、前記真空槽内を真空排気した後、該真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整した雰囲気の下で行なうことを特徴とする請求項 1 4 に記載の表面処理方法。

17. 前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去するとともに、該真空雰囲気の下で行なうことを特徴とする請求項14に記載の表面処理方法。

18. 前記冷却工程は、前記真空槽内を高真空排気して前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを除去し、続いて前記真空槽内に不活性ガスを導入して大気圧に調整した雰囲気の下で行なうことを特徴とする請求項14に記載の表面処理方法。

19. 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中に酸素ガスが含有している混合ガスであることを特徴とする請求項14に記載の表面処理方法。

20. 前記酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスが、窒素ガス中に水蒸気を含有している混合ガスであることを特徴とする請求項14に記載の表面処理方法。

21. 前記第1の硬化層の上に、硬質被膜が被覆されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の食器類。

22. 前記硬質被膜が、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物あるいは窒炭酸化物であることを特徴とする請求項21に記載の食器類。

23. 前記硬質被膜が、金色色調を呈することを特徴とする請求項21または22に記載の食器類。

24. 前記硬質被膜の上に金合金被膜が被覆されていることを特徴とする請求項23に記載の食器類。

25. 前記金合金被膜が、Al、Si、V、Cr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、

Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、IrおよびPtから選ばれた少なくとも1つの金属と金との合金であることを特徴とする請求項24に記載の食器類。

26. 前記第1の硬化層の表面が研磨処理されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の食器類。

27. 表面に硬質装飾被膜を有する基材において、

前記基材は、チタンまたはチタン合金からなり、かつ、表面から内部に向かって任意の深さに形成された窒素および酸素を固溶する第1硬化層と、該第1硬化層より内部に向かって任意の深さに形成された第2硬化層とからなる内部硬化層を有し、

前記硬質装飾被膜は、該内部硬化層の表面に被覆形成されていることを特徴とする硬質装飾被膜を有する基材。

28. 前記内部硬化層は、第1硬化層に、0.6～8.0重量%の窒素と1.0～14.0重量%の酸素とを固溶し、第2硬化層に、0.5～14.0重量%の酸素を固溶していることを特徴とする請求項27に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

29. 前記基材に形成された内部硬化層は、第1硬化層が、表面から内部に向かって1.4 μ mの範囲に形成され、前記第2硬化層が、前記第1硬化よりも深く、表面から内部に向かって20.4 μ mの範囲に形成されていることを特徴とする請求項27に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

30. 前記硬質装飾被膜は、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物であることを特徴とする請求項27に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

31. 前記硬質装飾被膜は、硬質カーボン被膜であることを特徴とする請求項27に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

32. 前記内部硬化層と前記硬質装飾被膜との間に、クロムまたはチタンを主体とする下層と、シリコンまたはゲルマニウムを主体とする上層とからなる2層構造の中間層を有することを特徴とする請求項31に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

33. 前記内部硬化層と前記硬質装飾被膜との間に、チタンを主体とする下層と、タングステン、炭化タングステン、炭化珪素、および炭化チタンのうちのいずれかを主体とする上層との2層構造の中間層を有することを特徴とする請求項31に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

34. 前記硬質装飾被膜の厚さは、0.1～3.0 μm の範囲内であることを特徴とする請求項27、30および31のいずれかに記載の硬質装飾被膜を有する基材。

35. 前記硬質装飾被膜の表面は、金色色調を呈することを特徴とする請求項27、30および34のいずれかに記載の硬質装飾被膜を有する基材。

36. 前記硬質装飾被膜の表面に、金または金合金からなる被膜が形成されていることを特徴とする請求項35に記載の硬質装飾被膜を有する基材。

37. 前記硬質装飾被膜を有する基材は、カメラボディ、携帯電話ボディ、携帯ラジオボディ、ビデオカメラボディ、ライターボディ、またはパソコン本体ボディであることを特徴とする請求項27、28および29のいずれかに記載の硬質装飾被膜を有する基材。

38. 真空槽内にチタンまたはチタン合金からなる基材を配置して、焼鈍処理する加熱工程と、

酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンまたはチタン合金の基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記チタンまたはチタン合金からなる基材を常温まで冷却する冷却工程と、

前記基材表面を研磨する研磨工程と、

前記基材を洗浄する洗浄工程と、

前記基材を真空槽内にセットして排気する排気工程と、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、基材表面をイオンボンバードするイオンボンバード工程と、

前記基材表面に、スパッタリング処理により金属または金属の炭化物からなる中間層を形成する工程と、

前記真空槽内のアルゴンを排気して、該真空槽内に炭素を含むガスを導入する工程と、

前記真空槽内にプラズマを発生させ、プラズマCVD処理により前記中間層の表面にダイヤモンドライク・カーボン被膜を形成する工程と

からなることを特徴とする硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

39. 前記中間層を形成する工程において、前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、シリコン、タングステン、炭化チタン、炭化珪素および炭化クロムの内いずれかをターゲットとし、シリコ

ン、タングステン、炭化チタン、炭化珪素および炭化クロムの内いずれか1つを主体とする中間層を形成することを特徴とする請求項38に記載の硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

40. 前記中間層を形成する工程は、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、クロムまたはチタンをターゲットとし、クロムまたはチタンを主体とする下層を形成する第1の中間層形成工程と、

該工程に続いて、シリコンまたはゲルマニウムをターゲットとし、シリコンまたはゲルマニウムを主体とする上層を形成する第2の中間層形成工程とからなることを特徴とする請求項38に記載の硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

41. 前記中間層を形成する工程は、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、チタンをターゲットとし、チタンを主体とする下層を形成する第1の中間層形成工程と、

該工程に続いて、タングステンをターゲットとし、タングステンを主体とする上層を形成する第2の中間層形成工程とからなることを特徴とする請求項38に記載の硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

42. 前記中間層を形成する工程は、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、チタンをターゲットとし、チタンを主体とする下層を形成する第1の中間層形成工程と、

該工程に続いて、前記真空槽内に炭素を含むガスを導入し、タン

グステンまたはシリコンをターゲットとし、炭化タングステンまたは炭化シリコンを主体とする上層を形成する第2の中間層形成工程とからなることを特徴とする請求項38に記載の硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

43. 真空槽内にチタンまたはチタン合金からなる基材を配置して、焼鈍処理する加熱工程と、

酸素成分を含有する窒素主体の混合ガスを前記真空槽内に導入し、所定の減圧状態で真空槽内を700～800℃の温度で所定時間加熱することにより、前記チタンまたはチタン合金の基材の表面から内部へ窒素および酸素を拡散固溶させる硬化処理工程と、

前記チタンまたはチタン合金からなる基材を常温まで冷却する冷却工程と、

前記基材表面を研磨する研磨工程と、

前記基材を洗浄する洗浄工程と、

前記基材を真空槽内にセットして排気する排気工程と、

前記真空槽内にアルゴンを導入してイオン化し、基材表面をイオンボンバードするイオンボンバード工程と、

前記基材表面に、イオンプレーティングまたはスパッタリング処理により、周期律表の4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物、酸化物、窒炭化物または窒炭酸化物からなる硬質装飾被膜を形成する工程と

からなることを特徴とする硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

44. 前記硬質装飾被膜を形成する工程の後に、該硬質装飾被膜表面に、イオンプレーティングまたはスパッタリング処理により、金

または金合金被膜を形成する工程を経ることを特徴とする請求項 4 3 に記載の硬質装飾被膜を有する基材の製造方法。

4 5 . 作用部（カトラリー本体部）と握持部とからなるカトラリー（金属洋食器類）において、前記握持部に浮上手段を設けたことを特徴とするカトラリー。

4 6 . 前記浮上手段として、前記握持部の領域に中空部を形成する手段を採用したことを特徴とする請求項 4 5 に記載のカトラリー。

4 7 . 前記握持部に形成した中空部に、比重 1 未満の部材が充填されていることを特徴とする請求項 4 6 に記載のカトラリー。

4 8 . 前記握持部に形成した中空部に充填する部材が発泡体であることを特徴とする請求項 4 7 に記載のカトラリー。

4 9 . 作用部（カトラリー本体部）と握持部とからなるカトラリー（金属洋食器類）において、

前記カトラリー本体部はチタン材よりなり、

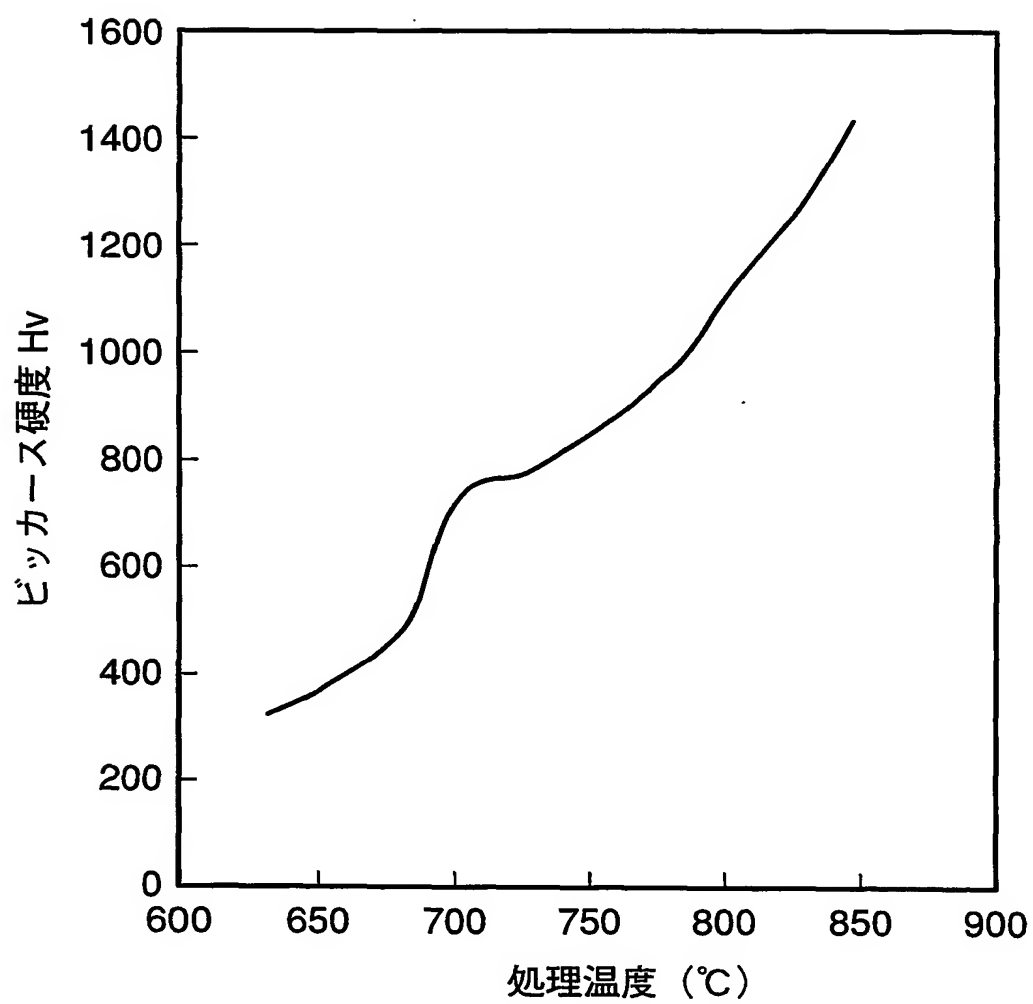
前記握持部は中空部を形成した熱可塑性樹脂よりなり、

前記作用部を前記熱可塑性樹脂でインサート成形して一体的に構成されていることを特徴とするカトラリー。

5 0 . 前記カトラリーが、スプーン、フォークまたはナイフであることを特徴とする請求項 4 5 ～ 4 9 のいずれかに記載のカトラリー。

1/28

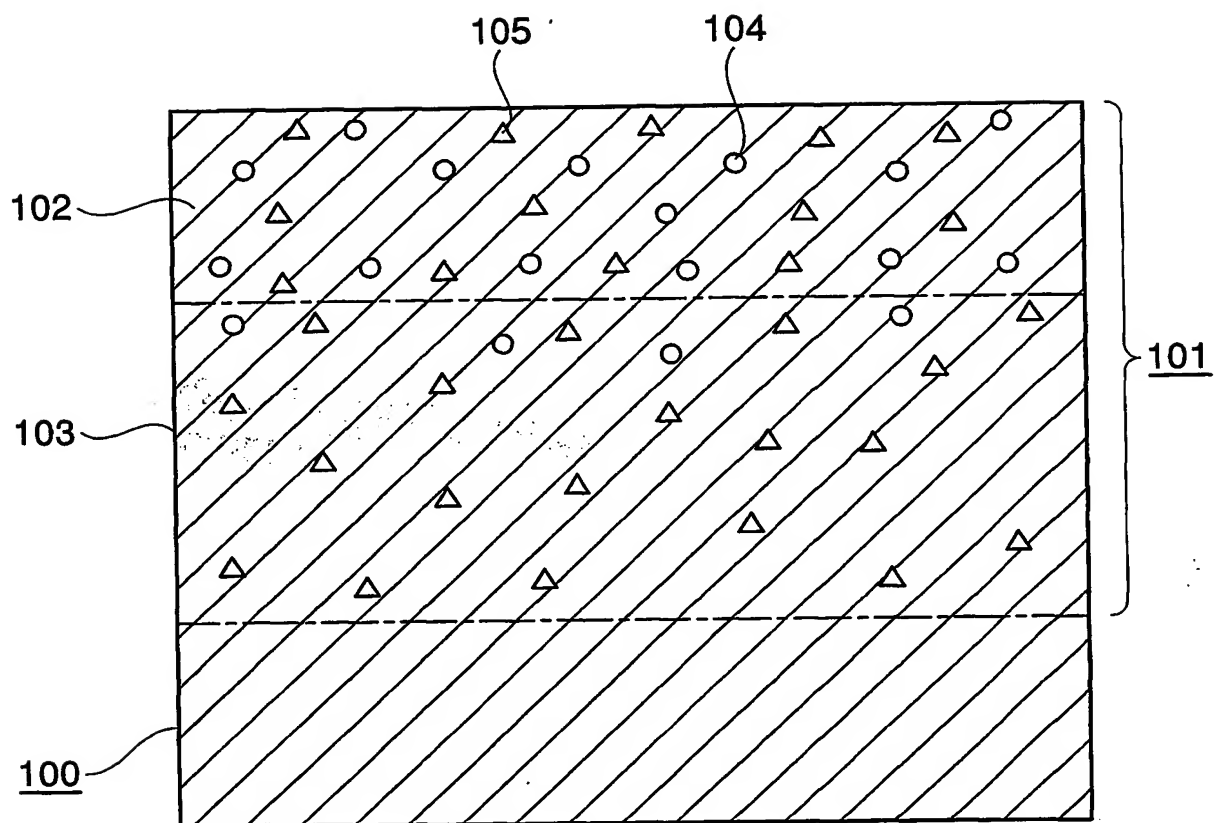
図 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 28

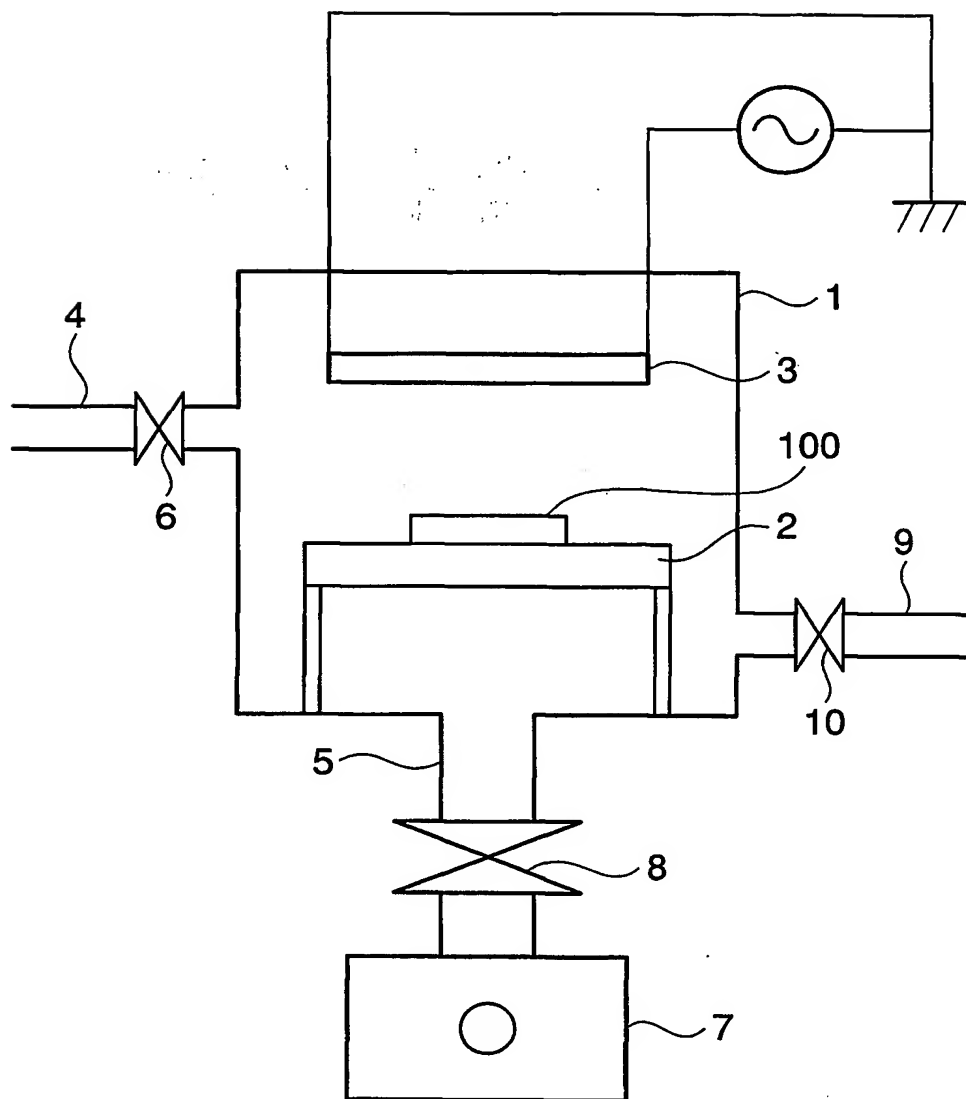
図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/28

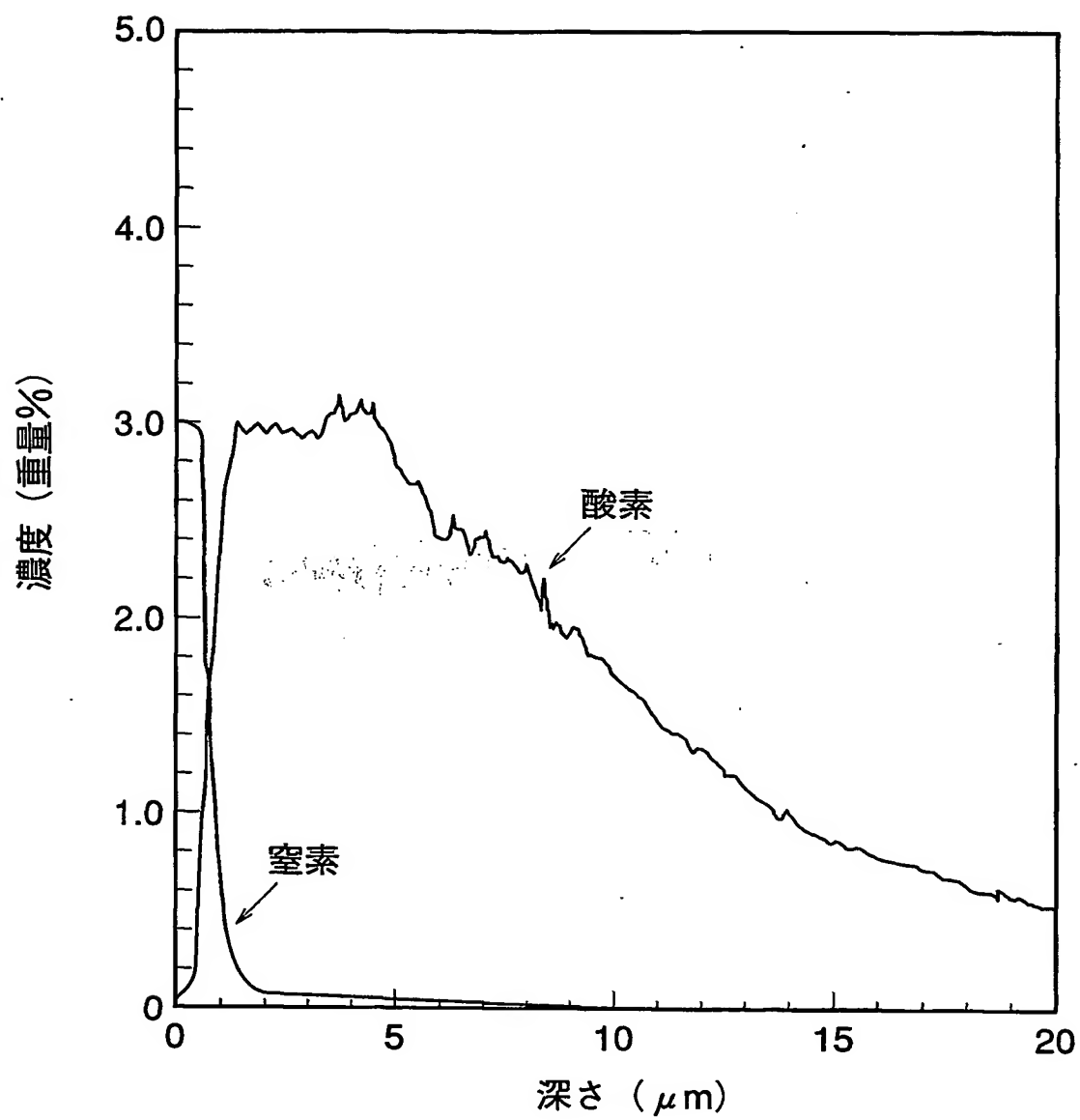
図 3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

4/28

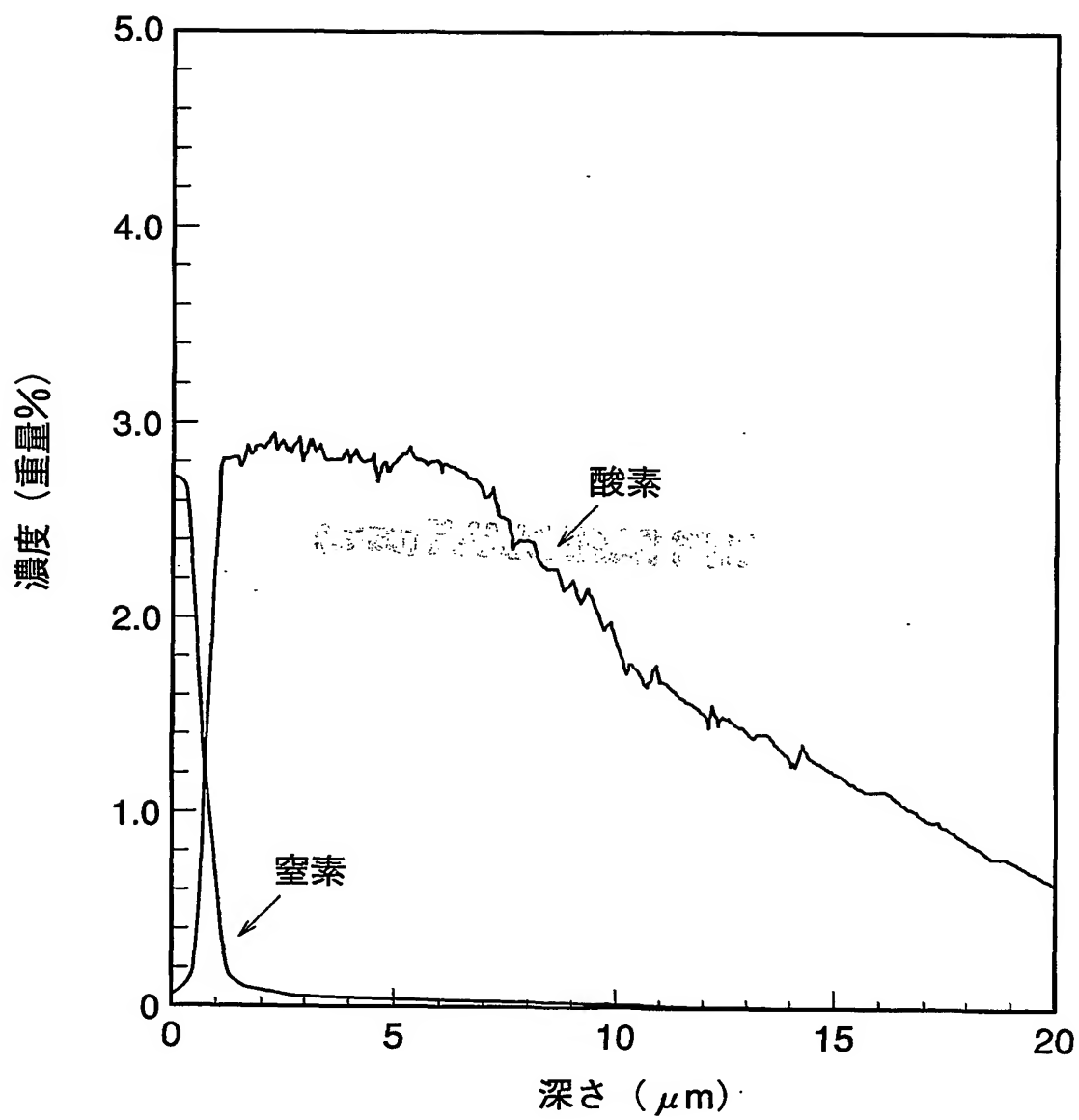
図 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

5/28

図 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

6/28

図 6

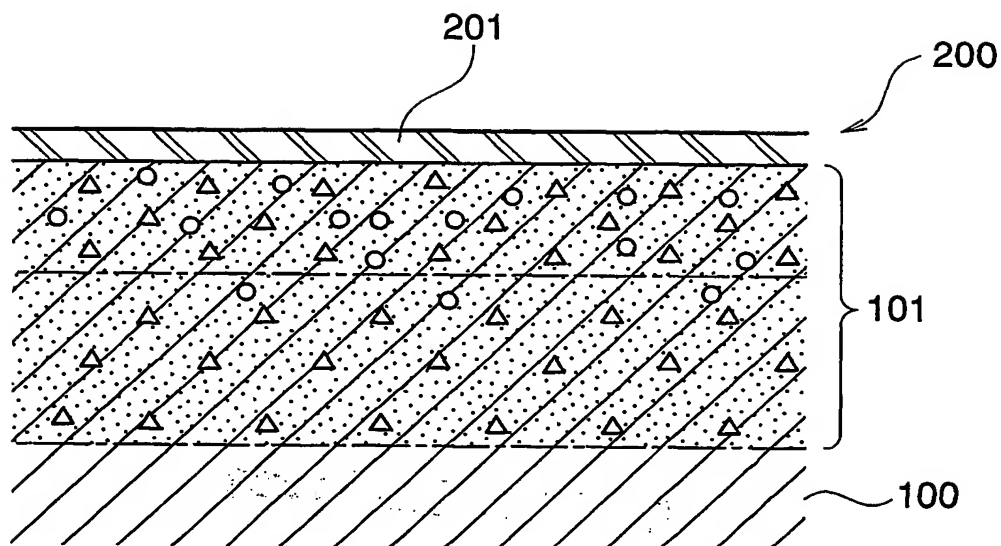
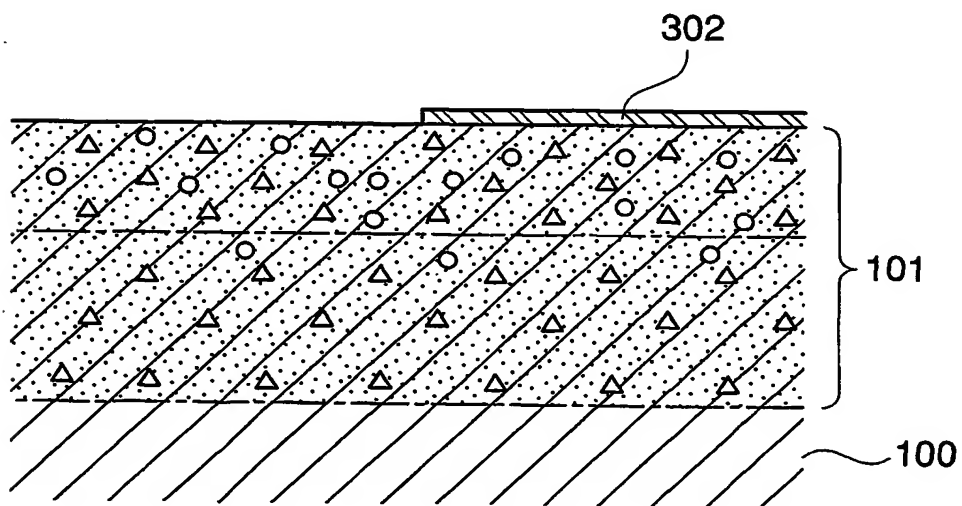


図 7



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 8

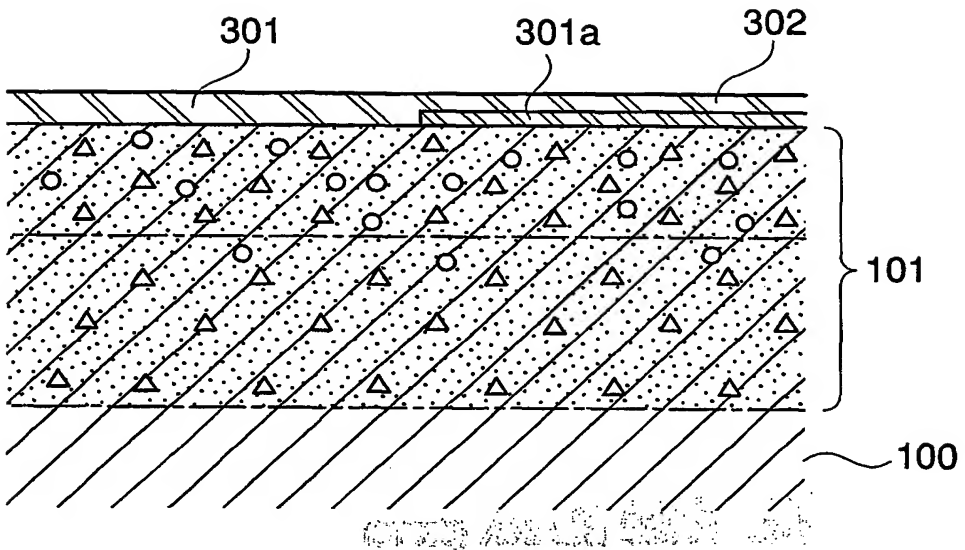
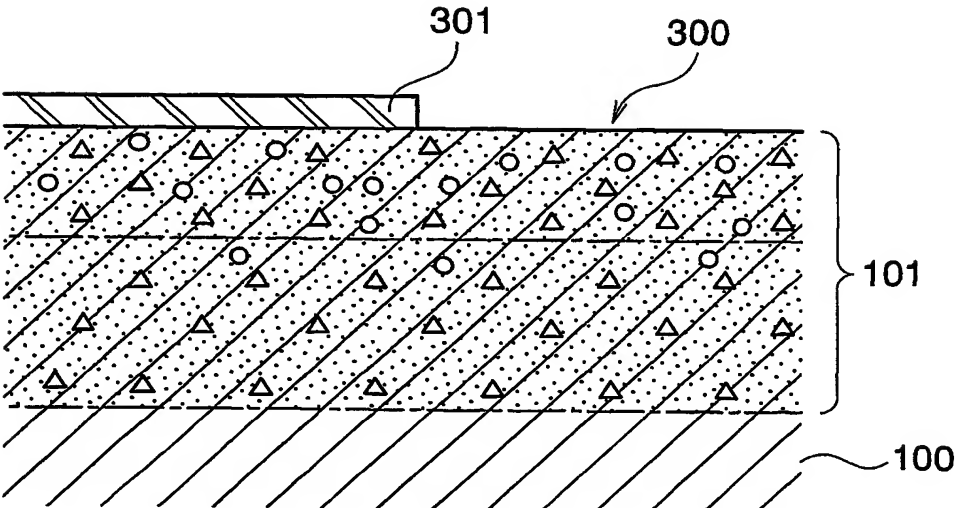


図 9



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図10

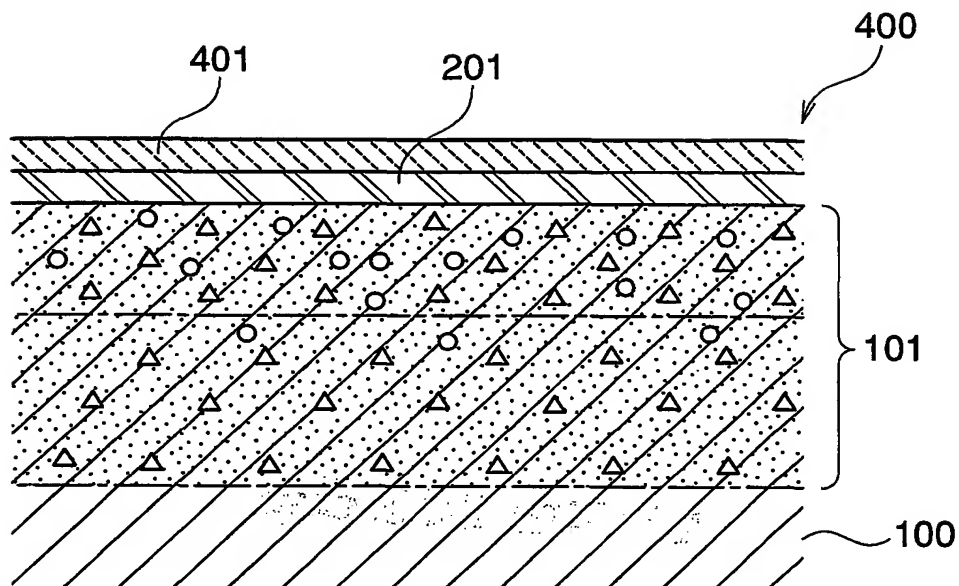
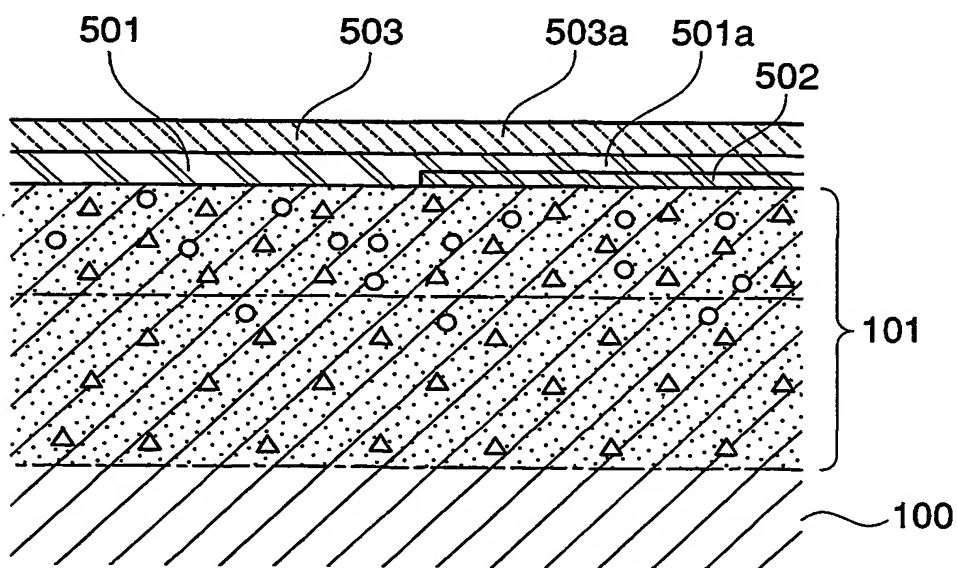


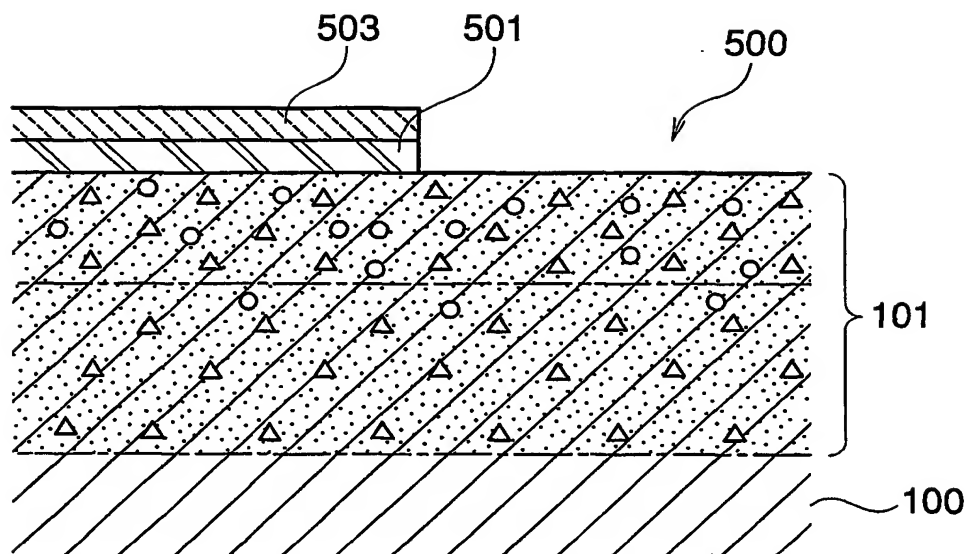
図11



THIS PAGE BLANK (USPTO)

9/28

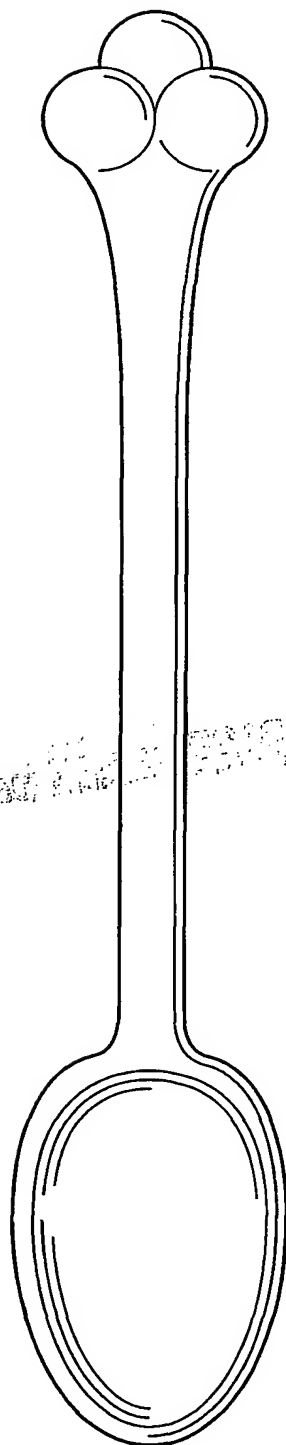
図12



THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/28

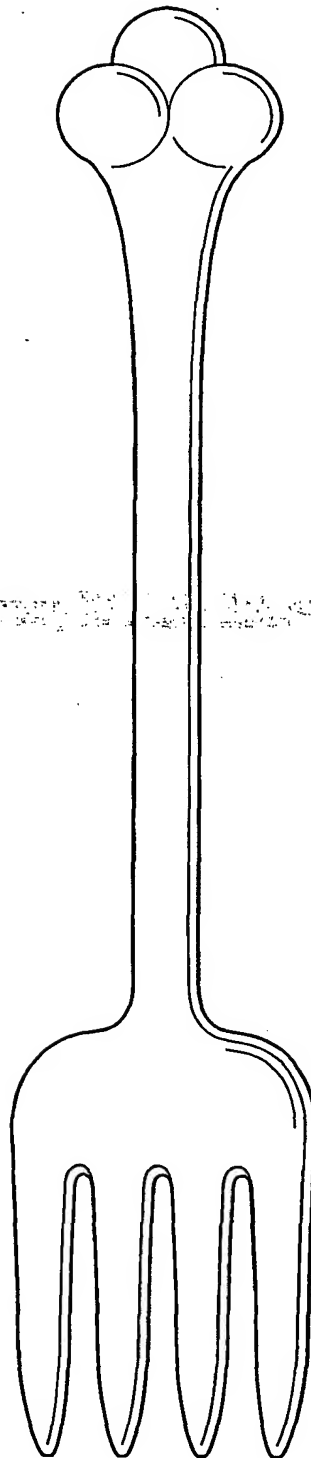
図13



THIS PAGE BLANK (USPTO)

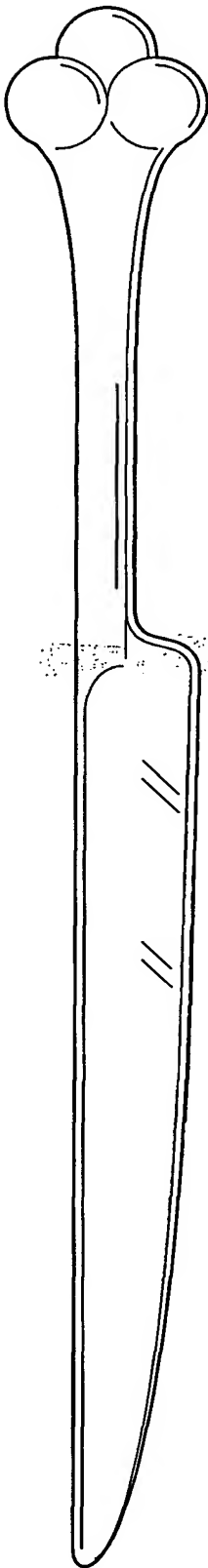
11 / 28

図14



THIS PAGE BLANK (USPTO)

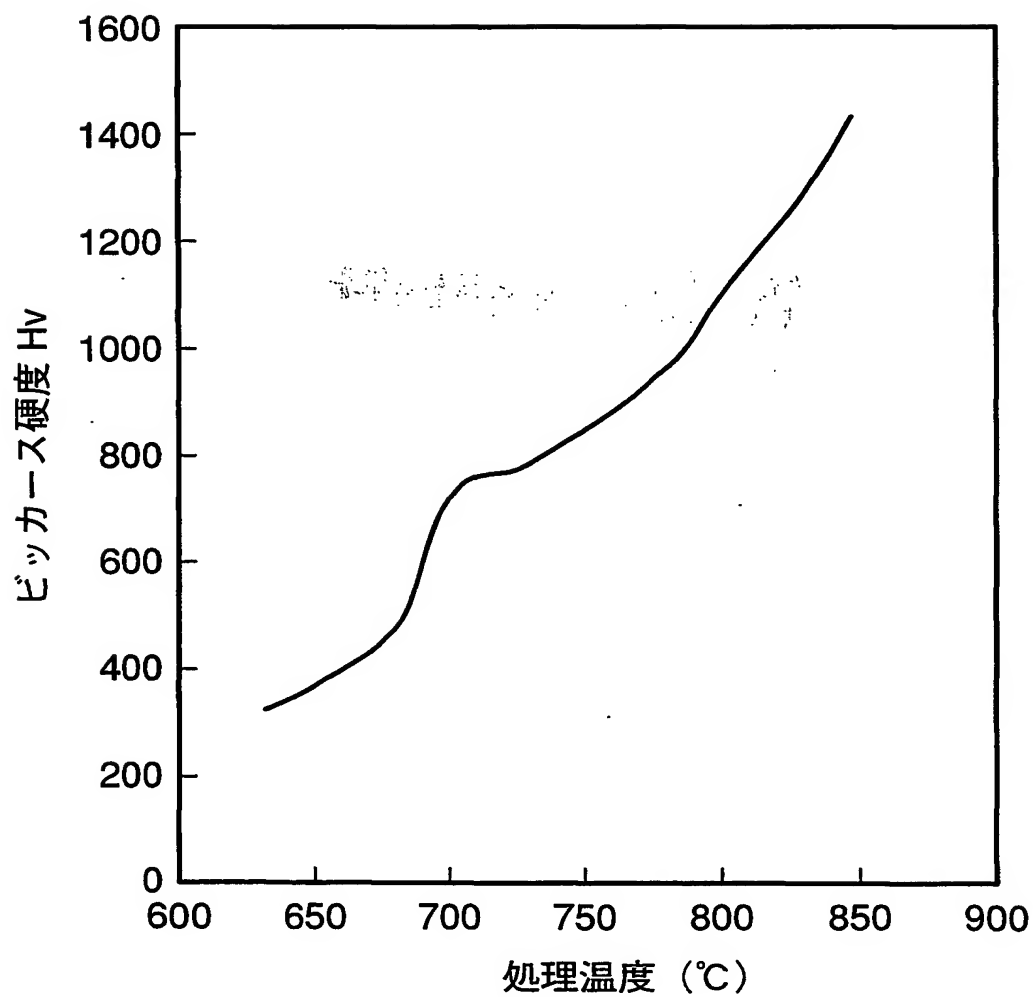
図15



THIS PAGE BLANK (USPTO)

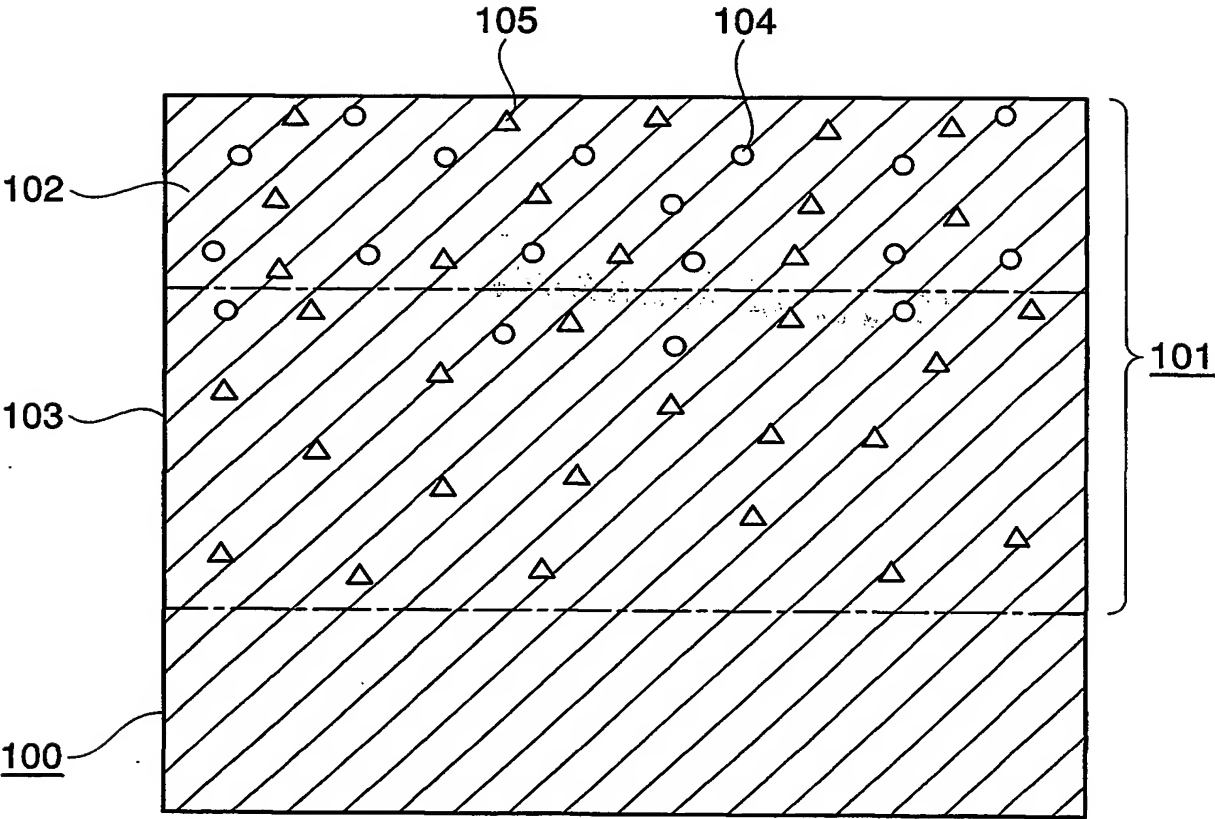
13/28

図16



THIS PAGE BLANK (USPTO)

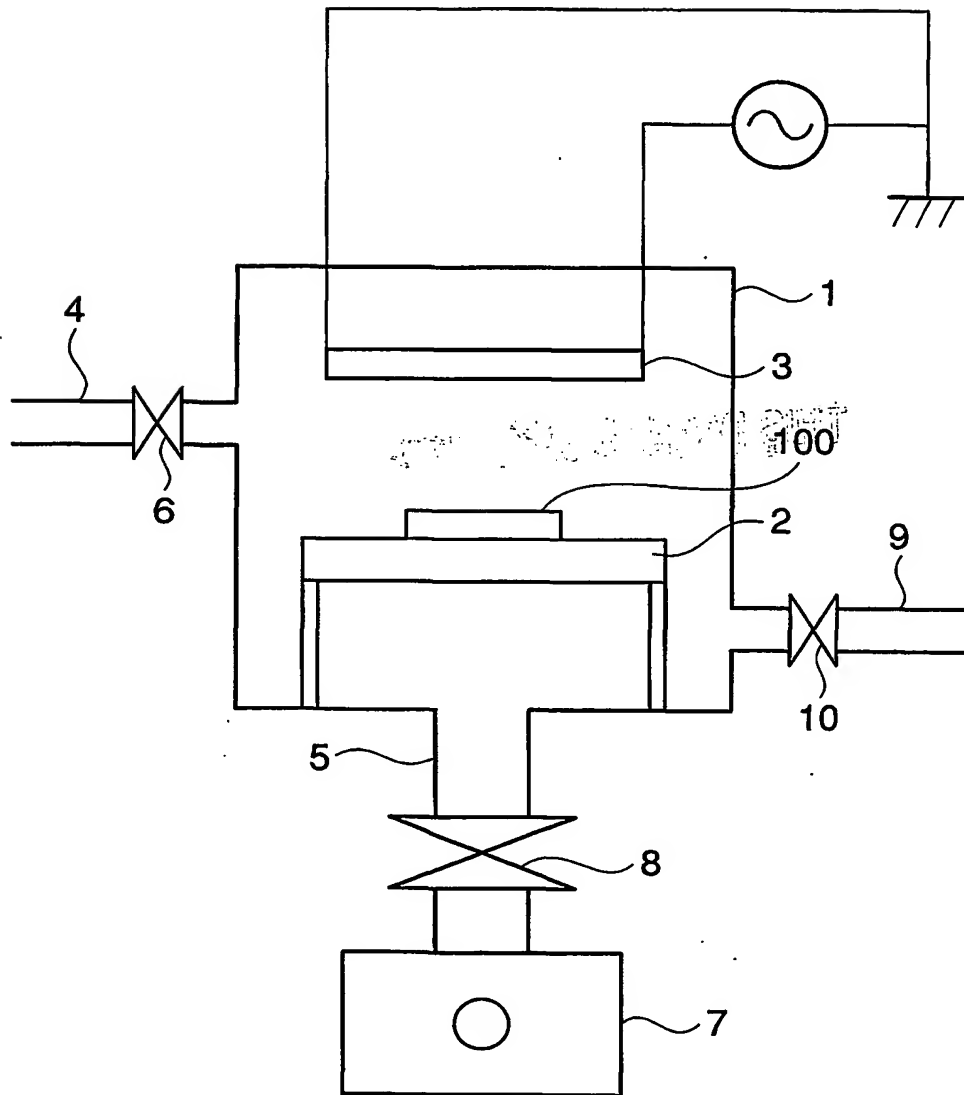
図17



THIS PAGE BLANK (USPTO)

15/28

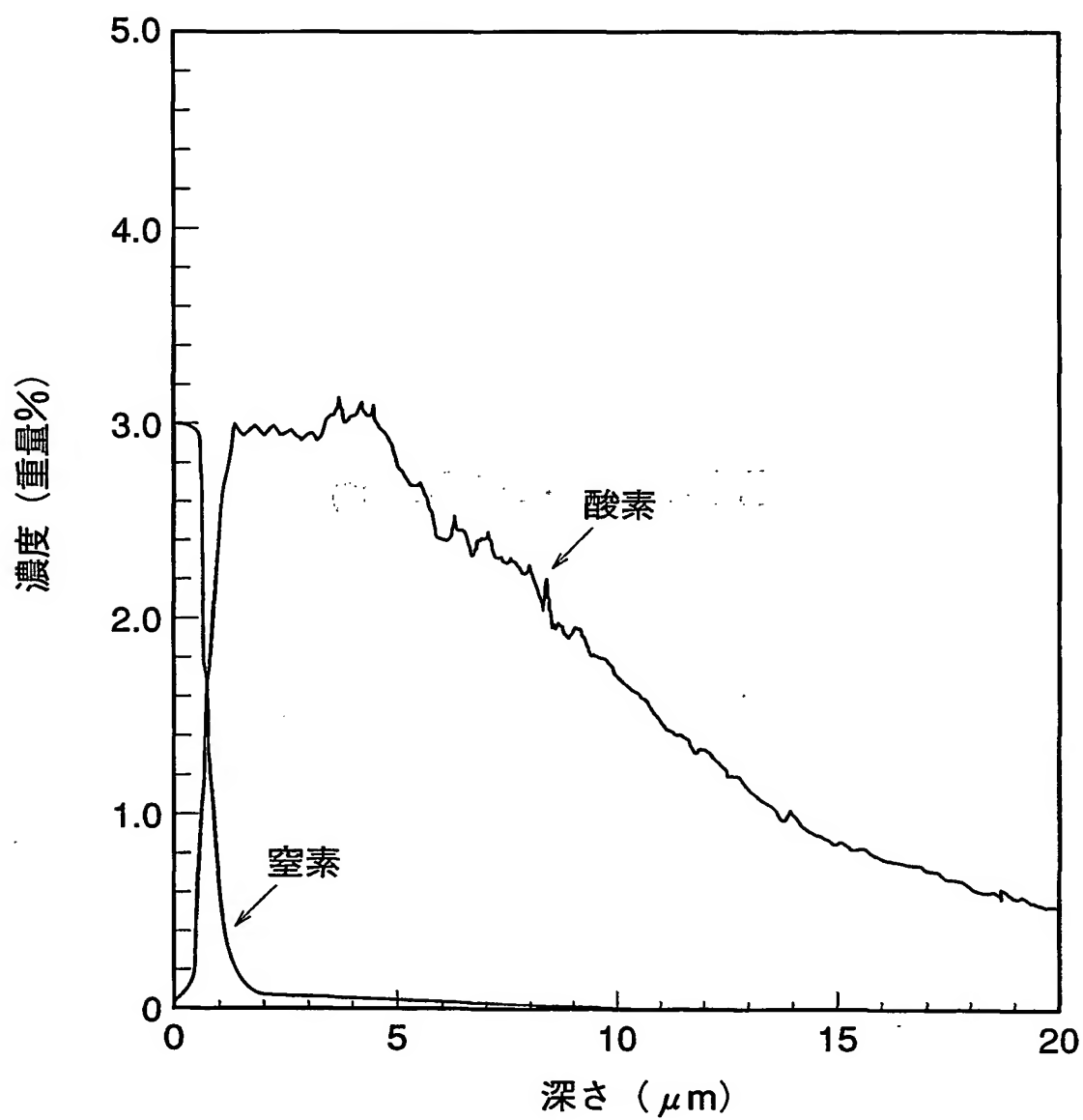
図18



THIS PAGE BLANK (USPTO)

16/28

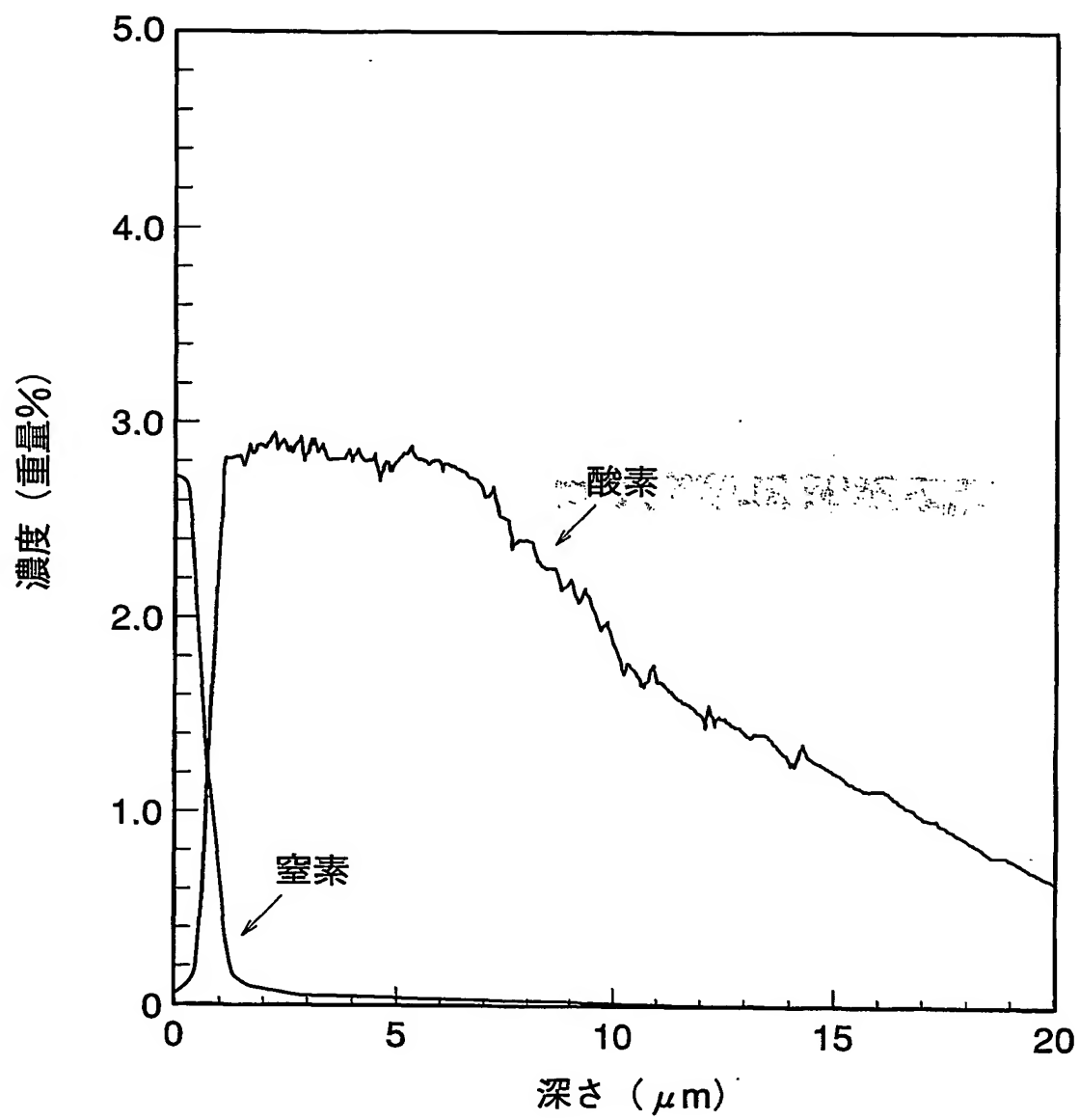
図19



THIS PAGE BLANK (USPTO)

17/28

図20



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図21

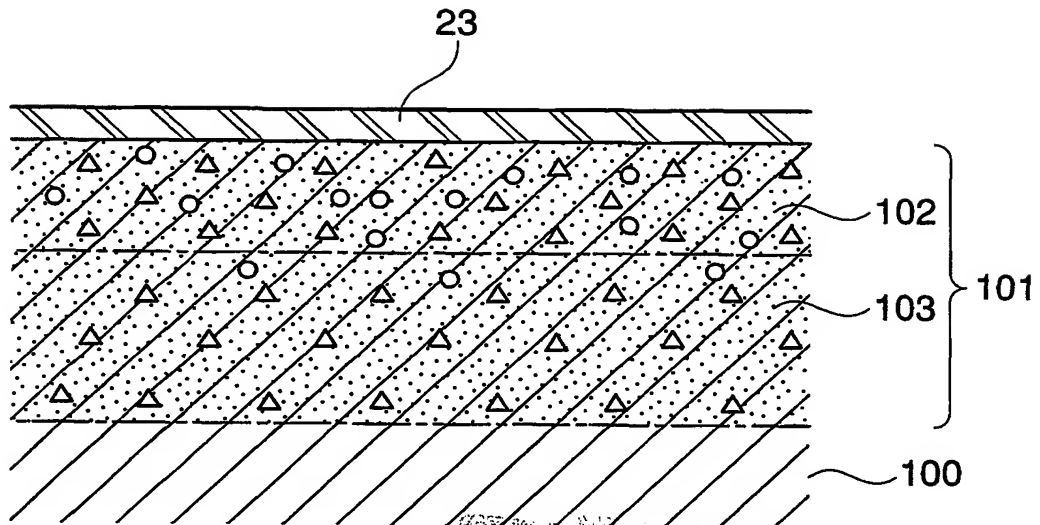
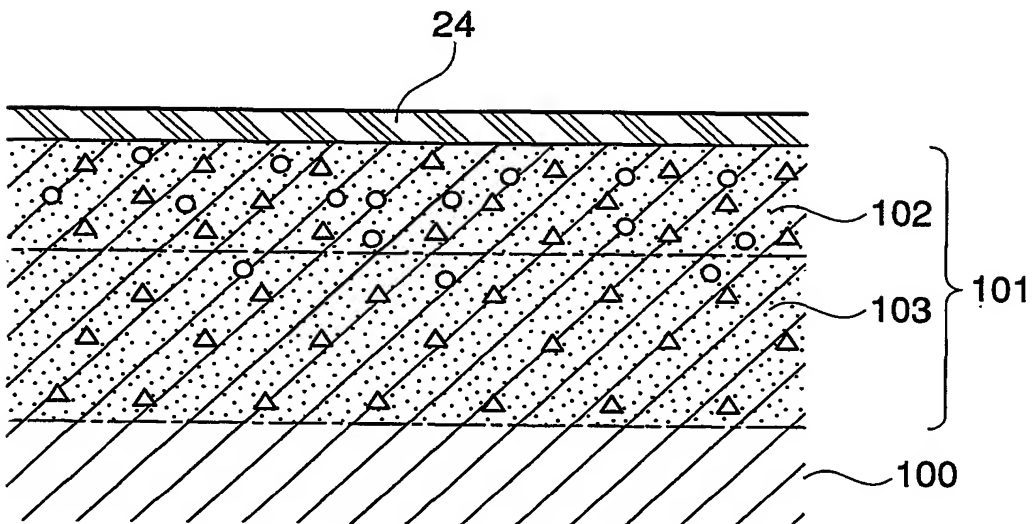


図22



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図23

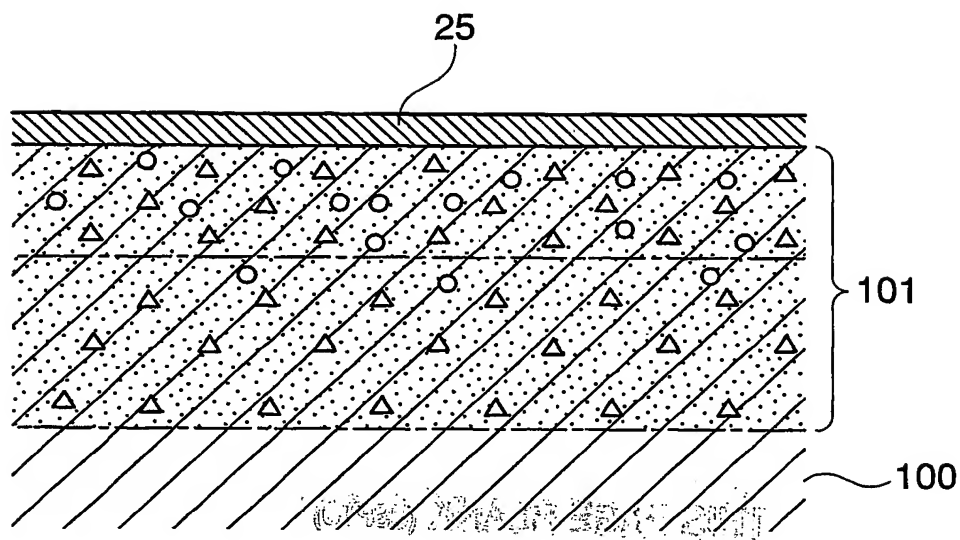
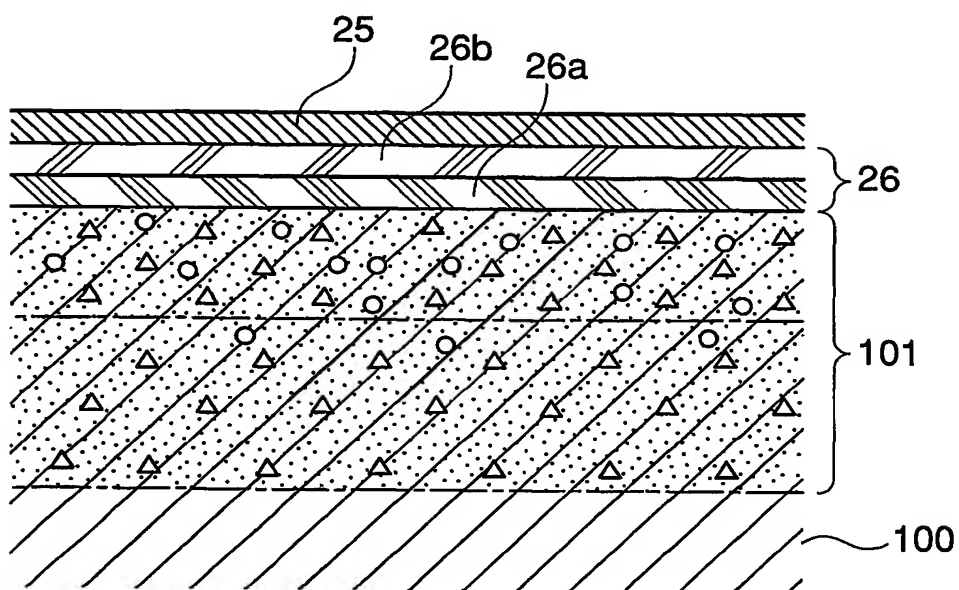


図24



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図25

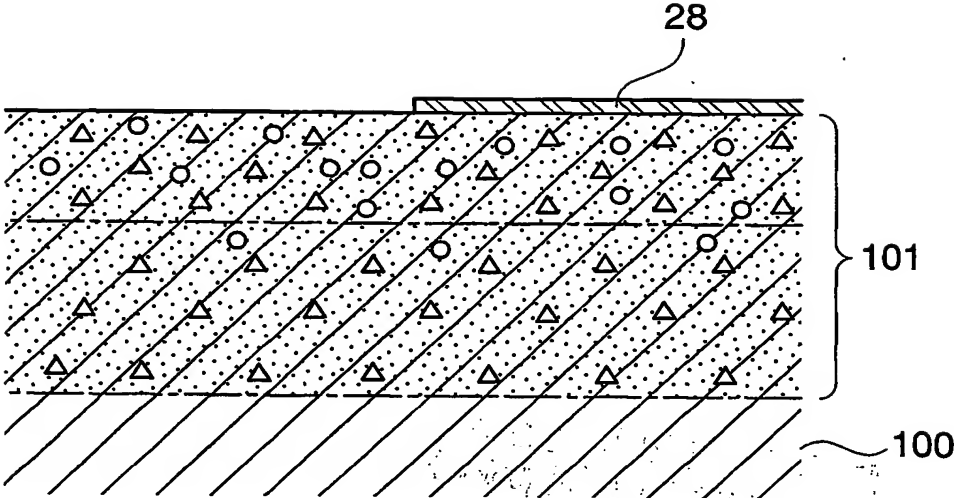
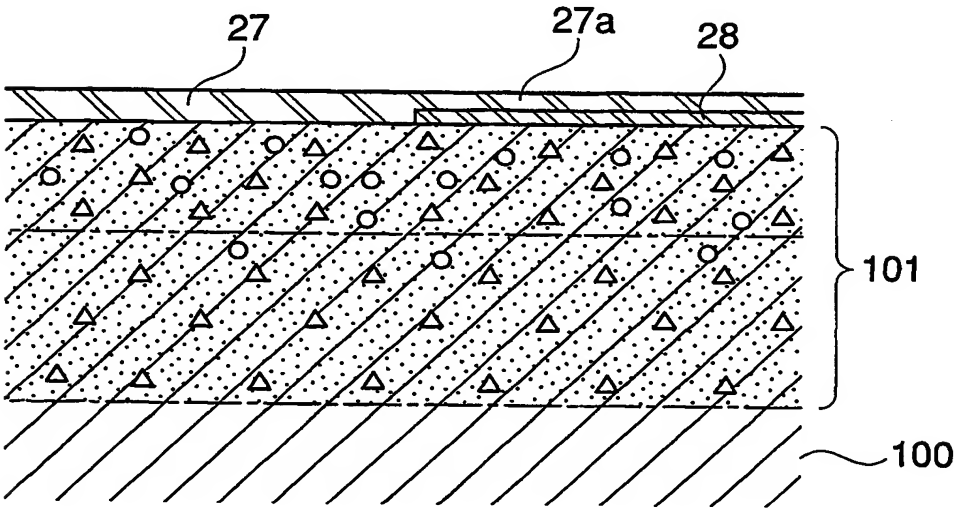


図26



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図27

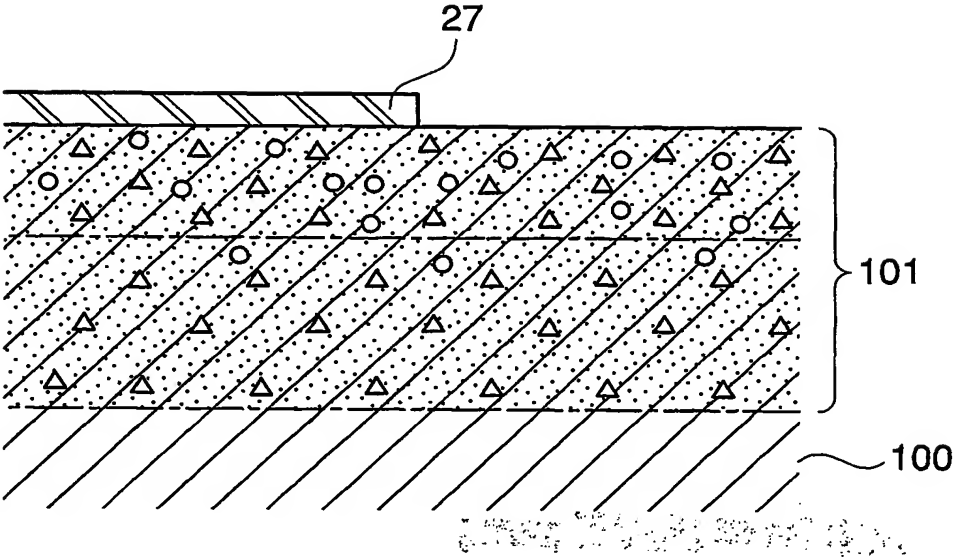
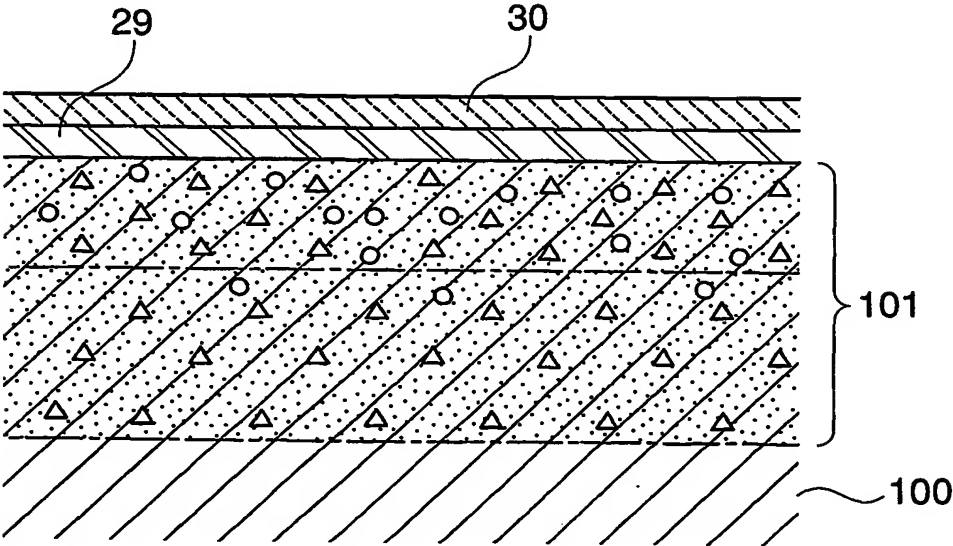


図28



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図29

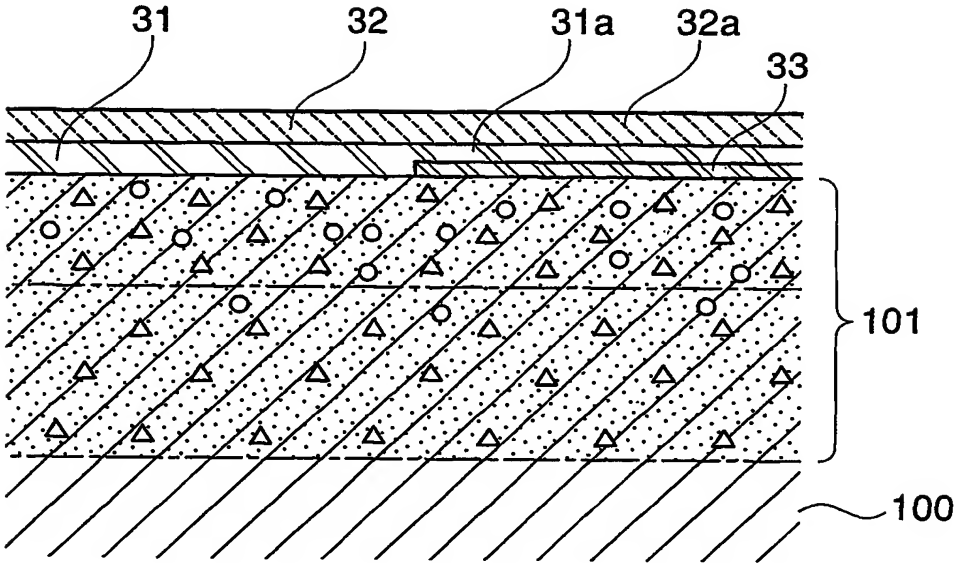
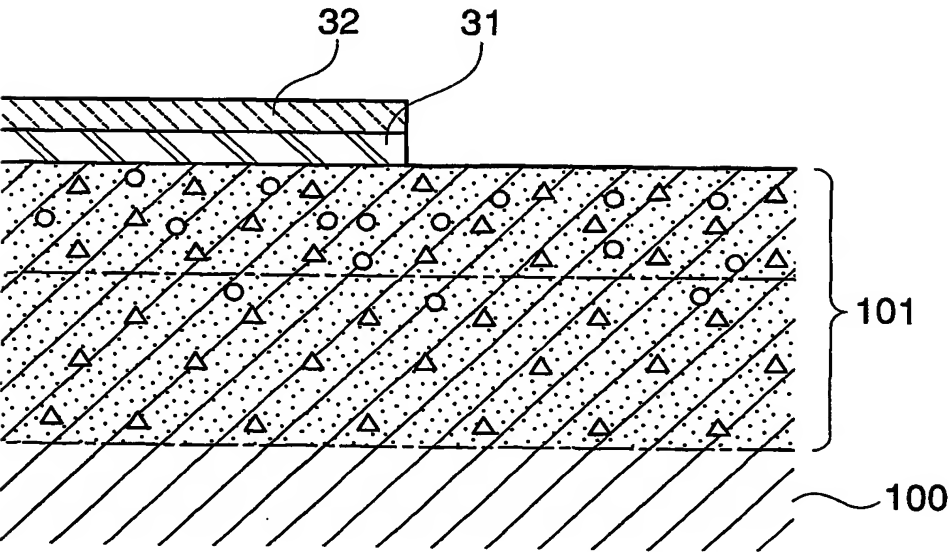


図30



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図31

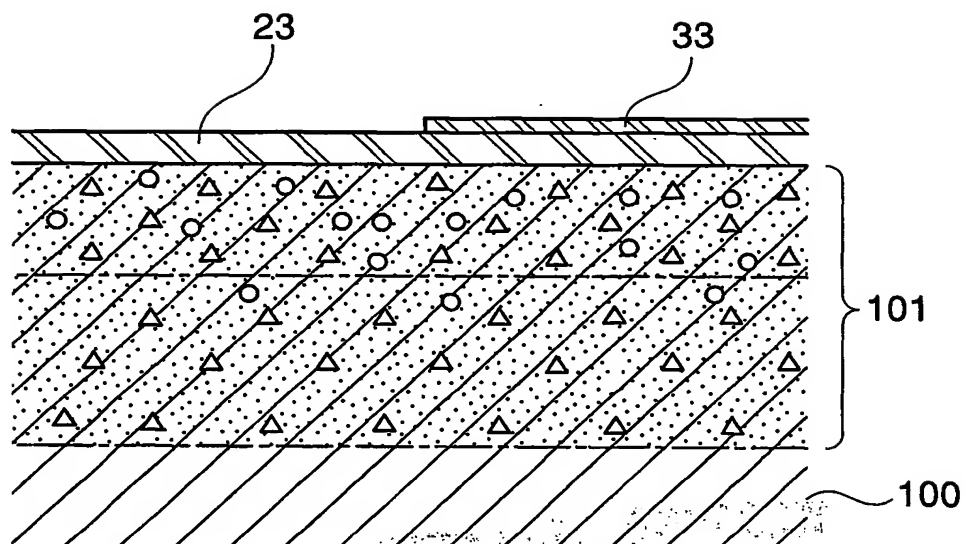
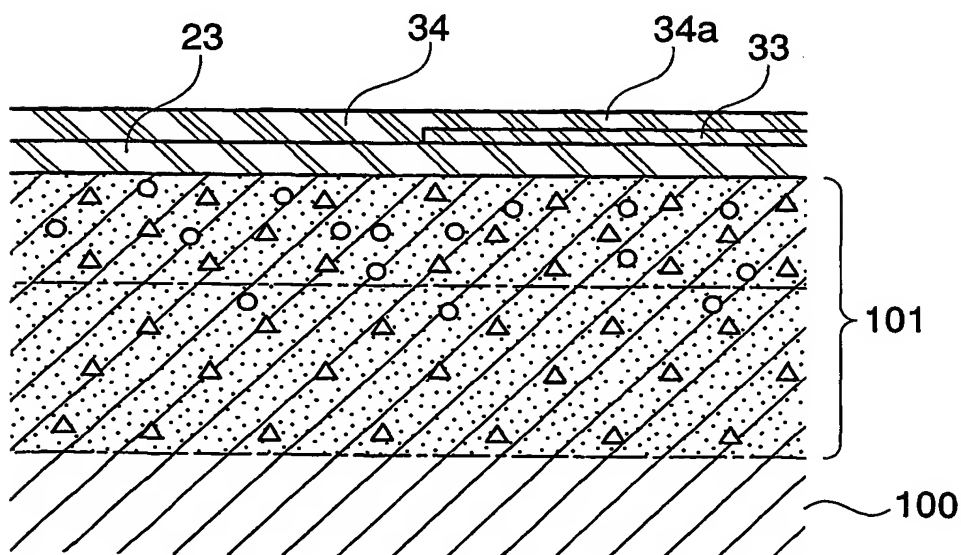


図32



THIS PAGE BLANK (USPTO)

24 / 28

図33

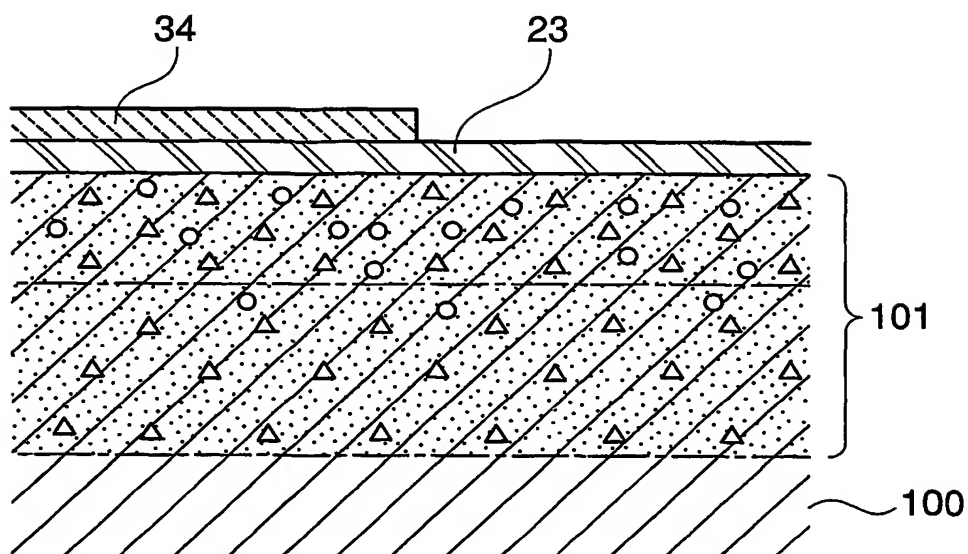
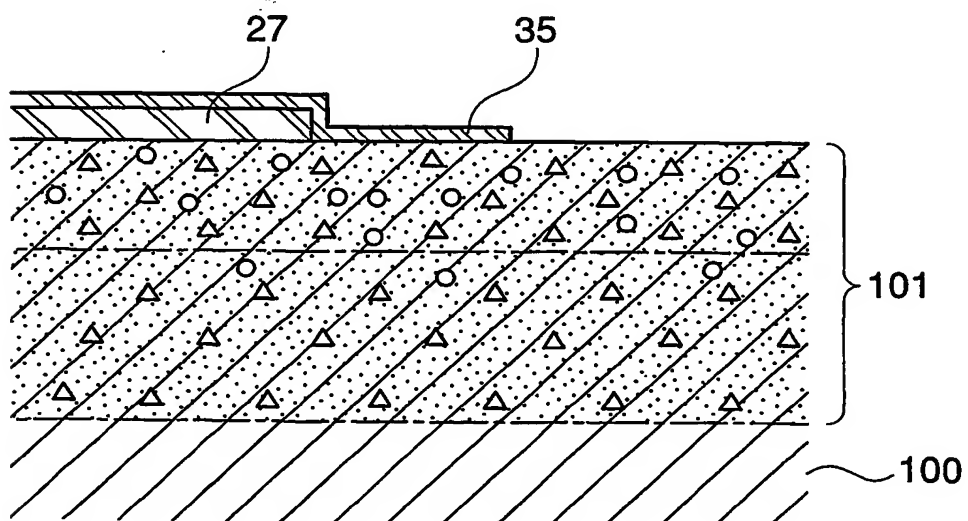


図34



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図35

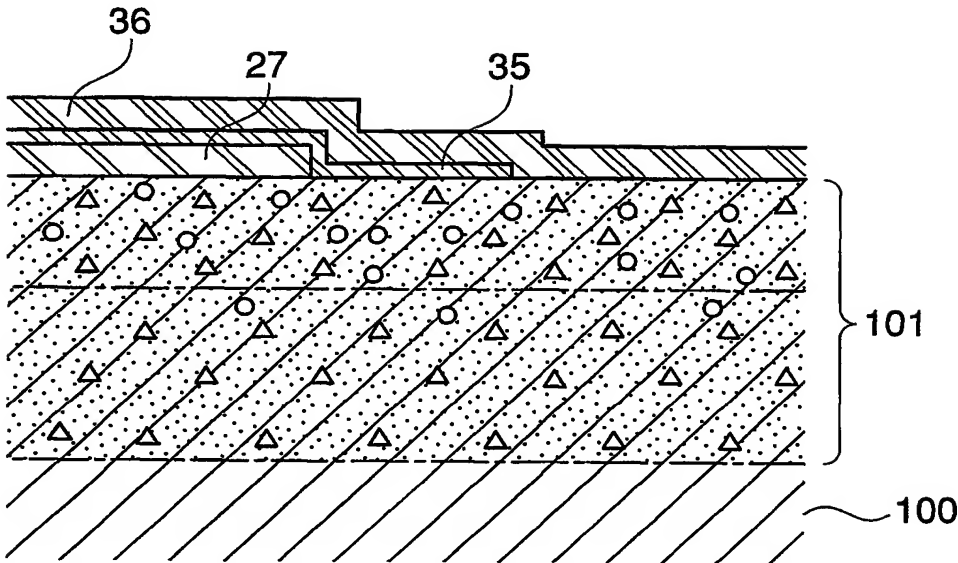
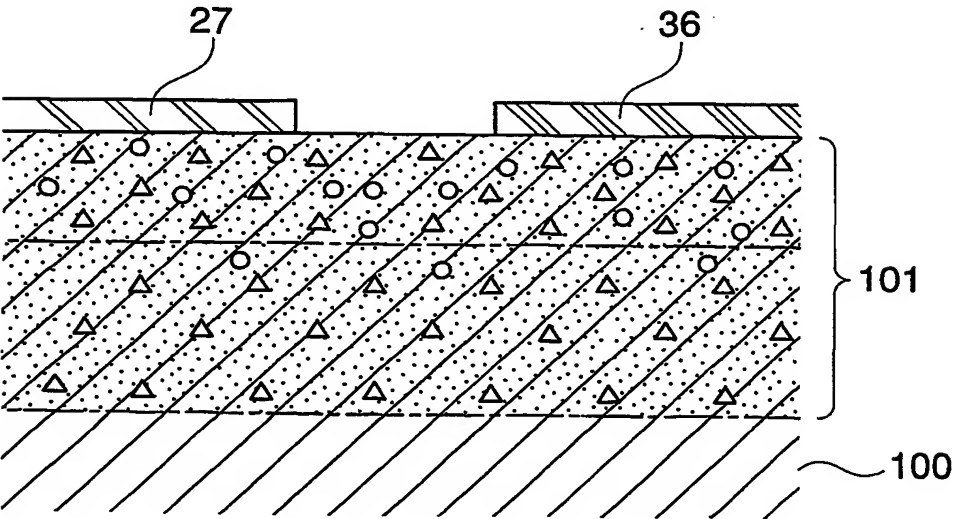
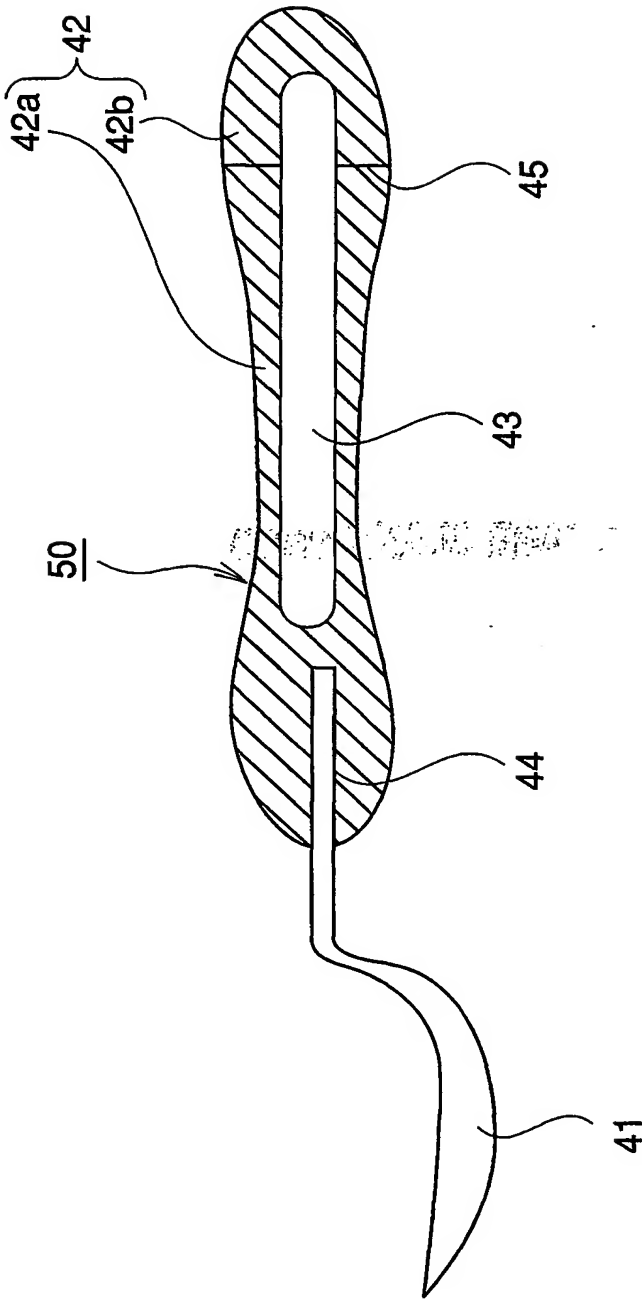


図36



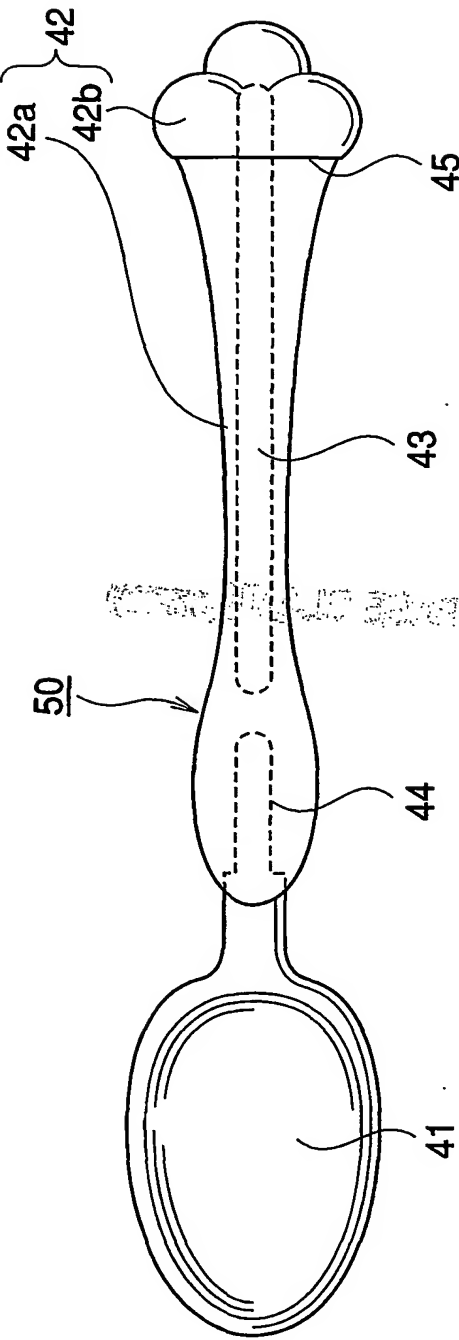
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図37



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図38



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図39

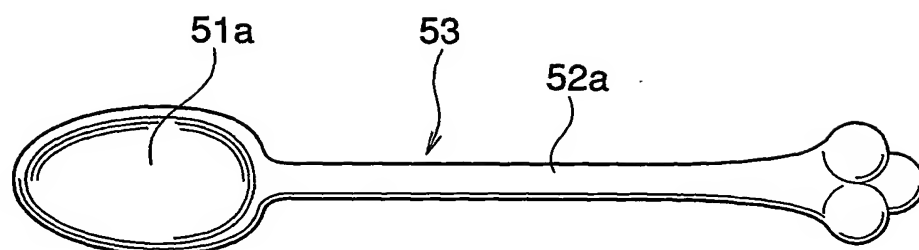


図40

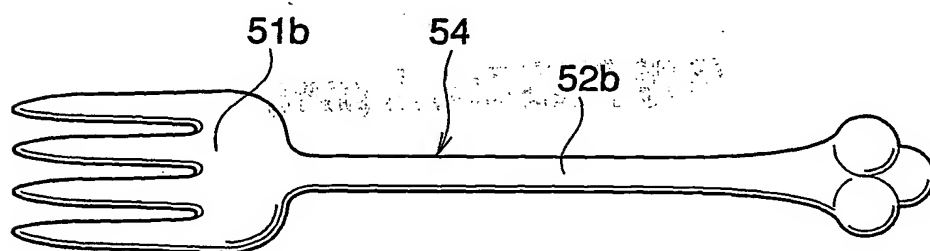
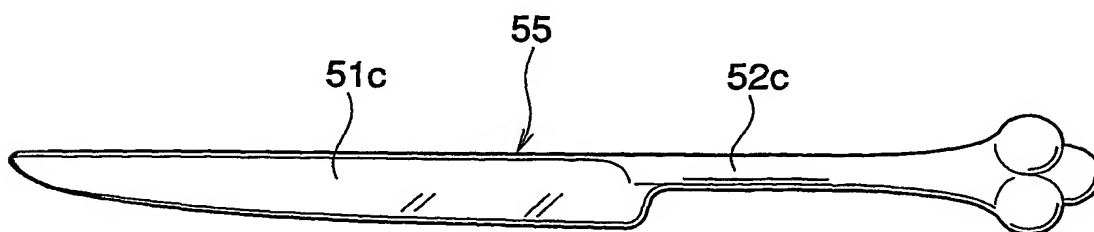


図41



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B44F 9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B44F 9/10, A47G 19/00, A47G 21/04,
A47J 43/28, C23C 8/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 4-361713, A (INR Kenkyusho K.K.), 15 December, 1992 (15.12.92), Full text (Family: none) | 1-31, 34-37, 43-50 |
| A | | 32-33, 38-42 |
| Y | JP, 11-92911, A (Citizen Watch Co., Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Full text (Family: none) | 1-31, 34-37, 43-50 |
| A | | 32-33, 38-42 |
| Y | JP, 58-34671, U (Toshiaki NISHIJIMA), 07 March, 1983 (07.03.83), Claims of Utility Model (Family: none) | 45-50 |
| Y | JP, 4-51269, U (Takeshi TAKATSUJI), 30 April, 1992 (30.04.92), Claims of Utility Model (Family: none) | 45-50 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2001 (26.04.01)Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone N .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B44F 9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B44F 9/10, A47G 19/00, A47G 21/04,
A47J 43/28, C23C 8/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--------------------------|
| Y | JP, 4-361713, A (株式会社アイ・エヌ・アール研究所) 15. 12月. 1992 (15. 12. 92), 全文, (ファミリーなし) | 1-31, 34-37, 43-50 |
| A | | 32-33, 38-42 |
| Y | JP, 11-92911, A (シチズン時計株式会社) 06. 04月. 1999 (06. 04. 99), 全文, (ファミリーなし) | 1-31, 34-37, 43-50 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 04. 01

国際調査報告の発送日

15.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神崎 孝之

3P 9037

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | | 32-33, 38-42 |
| Y | J P, 58-34671, U (西嶋俊明) 07. 03月. 1983 (07. 03. 83), 実用新案登録請求の範囲, (ファミリーなし) | 45-50 |
| Y | J P, 4-51269, U (高辻威志) 30. 04月. 1992 (30. 04. 92), 実用新案登録請求の範囲, (ファミリーなし) | 45-50 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

| | | |
|---------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 SF-723 | 今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JP01/01773 | 国際出願日 (日.月.年) 07.03.01 | 優先日 (日.月.年) 19.04.00 |
| 出願人(氏名又は名称) シチズン時計株式会社 | | |

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 21 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明に係る食器類は、TiまたはTi合金製で、その表面から任意の深さまでの領域に形成された窒素と酸素を固溶する第1硬化層(102)と、これより更に深い任意の領域に形成された第2硬化層(103)とからなる表面硬質層が形成されている。本発明に係る食器類の表面処理方法は、上記表面硬質層の形成を目的としている。

また、本発明に係る硬質装飾被膜を有する基材(100)は、TiまたはTi合金からなり、その表面部に上記の第1および第2の硬化層からなる内部硬化層(101)を有し、その内部硬化層表面に硬質装飾皮膜(23)が形成されている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B44F 9/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B44F 9/10, A47G 19/00, A47G 21/04,
A47J 43/28, C23C 8/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|--------------------------|
| Y | J P, 4-361713, A (株式会社アイ・エヌ・アール研究 所) 15. 12月. 1992 (15. 12. 92), 全文, (ファ ミリーなし) | 1-31, 34-37, 43-50 |
| A | | 32-33, 38-42 |
| Y | J P, 11-92911, A (シチズン時計株式会社) 06. 04 月. 1999 (06. 04. 99), 全文, (ファミリーなし) | 1-31, 34-37, 43-50 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 04. 01

国際調査報告の発送日

15.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神崎 孝之

ニ
印

3 P

9037

電話番号 03-3581-1101 内線 3364

THIS PAGE BLANK (USPTO)

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | | 32-33, 38-42 |
| Y | JP, 58-34671, U (西嶋俊明) 07. 03月. 1983 (07. 03. 83), 実用新案登録請求の範囲, (ファミリーな し) | 45-50 |
| Y | JP, 4-51269, U (高辻威志) 30. 04月. 1992 (30. 04. 92), 実用新案登録請求の範囲, (ファミリーな し) | 45-50 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)